ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

---

106. BAND, 3./4. HEFT

MIT 13 FIGUREN IM TEXT UND 1 TAFEL

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1923

Ausgegeben am 25. September 1923

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

H. Ley, Über Wanderungsgeschwindigkeiten isomerer Ionen. I. (Teilweise gemeinschaftlich mit H. Diekmann) 161

Julius Obermiller, Ein neue gewichtsanalytische Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit mit alleiniger Beihilfe von Strömungsmessern. Mitbearbeitet von Martha Goertz. (Mit 2 Figuren im Text) 178

Otto Warburg und *Erwin Negelein*, Über den Einfluss der Wellenlänge auf den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation. (Mit 4 Figuren im Text) . 191

Niels Bjerrum, Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren und ihre Anwendung zur Berechnung molekularer Dimensionen. (Mit 1 Figur im Text) 219

J. K. Syrkin, Zur kinetischen Begründung der chemischen Affinität 243

Walter Dandt, Eine Differentialmethode zur Messung kleiner Drucke mittels der Wärmeleitung. (Mit 8 Figuren im Text) 255

Josef Holluta, Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. V. Der Reaktionsmechanismus der Manganatreduktion und seine Abhängigkeit von der Alkalität. (Mit 1 Figur im Text) 276

Shinkichi Horiba, Bestimmung des Dampfdruckes von metallischem Arsen. (Mit 2 Figuren im Text) 295

Bücherschau.

Rene Descartes, Geometrie. Deutsch herausgegeben von L. Schlesinger. Zweite Auflage 308

Ludwig Vanino, Handbuch der präparativen Chemie. II. Band: Organischer Teil. Zweite Auflage 303

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 198 304

Walter Herz, Leitfaden der theoretischen Chemie. Dritte Auflage 304

Wilhelm Ostwalds Schriften

	brosch.	geb.
Abhandlungen und Vorträge	8,5	11
Elektrochemie		50
Die Forderung des Tages. 2. Aufl.	6	8,5
Der energetische Imperativ. 1. Reihe	6	8,5
Große Männer. Bd. I. 5. Aufl.	7	10
Monumentales und dekoratives Pastell	1,5	
Prinzipien der Chemie	7	9,4
Sprache und Verkehr	0,75	
Der Werdegang einer Wissenschaft	4	6
Die chemische Literatur und die Organisation der Wissenschaft	3,75	

Die Preise sind Grundpreise, die mit der Schlüsselzahl des Buchhandels zu vervielfältigen sind

Ostwalds Klassiker 1—210 Verzeichnis auf Wunsch.

Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.
Leipzig, Markgrafenstraße 4

Über Wanderungsgeschwindigkeiten isomerer Ionen. I.

Von

H. Ley.

(Teilweise gemeinschaftlich mit H. Diekmann.)

(Eingegangen am 9. 6. 23.)

Zwischen den Ionenbeweglichkeiten organischer Ionen und ihrer Konstitution haben sich eine Reihe von Gesetzmässigkeiten ergeben, die zum Teil unter Berücksichtigung des Bewegungsmechanismus und des Ionenvolumens erklärt werden können. Unter vorläufiger Bezugnahme auf die Anionen mögen hier folgende Punkte Erwähnung finden, auf die später wieder Bezug genommen wird.

1. In den homologen Reihen der Anionen nehmen die Beweglichkeiten ab und zwar werden die Dekremente für die CH_2-Gruppe mit wachsender Kohlenstoffzahl kleiner. Für die aliphatischen Karbonsäuren erhalten wir folgende Tabelle für die l_A-Werte[1]) bei 25°.

Anion	l_A	Δ
Ameisensäure HCO_2	56·4	
		13·6
Essigsäure CH_3CO_2	42·8	
		4·3
Propionsäure $C_2H_5CO_2$	38·5	
		3·8
Buttersäure $C_3H_7CO_2$	34·7	
		2·0
Valeriansäure $C_4H_9CO_2$	32·7	
		1·6
Diäthylessigsäure $C_5H_{11}CO_2$	31·1	

[1]) Nach den Messungen Bredigs (Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 191) mit Hilfe des Druckerschen Wertes für Ionenbeweglichkeit des Natriums umgerechnet, siehe S. 163.

In der aromatischen Reihe liegen wenig Beobachtungen vor:

Anion	l_A	Δ
Benzoesäure $C_6H_5CO_2$	35·3	1·4
o-Toluylsäure $C_7H_7CO_2$	33·9	

2. Bis auf eine Ausnahme hat sich der Satz bestätigt, dass isomere Anionen gleiche Beweglichkeiten besitzen. Aus den von Ostwald und anderen erhaltenen Zahlen mögen folgende herausgegriffen werden:

Anion	l_A	Anion	l_A
Buttersäure . . .	34·7	*p*-Nitrobenzoesäure .	34·1
Isobuttersäure . . .	34·9	*o*-Toluylsäure . . .	33·9
Crotonsäure . . .	36·1	*m*-Toluylsäure . .	34·0
Isocrotonsäure . .	36·3	*p*-Toluylsäure . . .	33·6
o-Nitrobenzoesäure .	33·8		

Die Differenzen zwischen den l_A-Werten der Isomeren betragen selten mehr als 1%. Die erwähnte Ausnahme betrifft die Anionen der drei isomeren Oxybenzoesäuren $C_6H_4.OH.COOH$, deren Natriumsalze nach früheren Messungen[1]) wesentliche Unterschiede aufwiesen, wie sie sonst nie beobachtet worden sind. Bei dem Interesse, das den theoretischen Arbeiten von Lorenz zufolge den Zahlenwerten der Ionenbeweglichkeiten anhaftet, wurde dieser singuläre Fall etwas genauer untersucht, die früheren Messungen in der *o*- und *p*-Reihe ($C_6H_4.OH.CO_2Na$) wiederholt und die Untersuchung auf andere konstitutiv ähnliche Ionen ausgedehnt.

3. Die Ermittlung des Grenzwertes der Molarleitfähigkeit aus den experimentell ermittelten Λ_v-Werten geschah nach der Methode der rechnerischen Extrapolation von Ostwald-Walden-Bredig zufolge der Beziehung: $\Lambda_\infty = \Lambda_v + C$; für C wurden bei den verschiedenen Verdünnungen v (ausgedrückt in Litern nach alter Bezeichnungsweise) und $t = 25°$ folgende Werte benutzt[2]):

v	32	64	128	256	512	1024
C	15	11·7	8·5	6·4	4·2	3·2.

Da der C-Wert für $v = 32$ ziemlich unsicher ist, wurde diese Verdünnung bei der Bestimmung des Grenzwertes in der Regel nicht be-

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 797.

[2]) Lorenz, Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **108**, 81 (1919).

rücksichtigt. Die Beweglichkeiten der Anionen wurden mit zwei Werten für $l_{Na'}$ berechnet: 1. mit Hilfe des Wertes $l_{Na'} = 50{\cdot}2$ (25°), der aus dem von Drucker berechneten Werte $l_{Na'} = 42{\cdot}7$ (18°) mittels des Temperaturkoeffizienten 0·025 [$l^{25} = l^{18}(1 + 0{\cdot}025(t - 18)$] abgeleitet ist, 2. mit dem bisher angenommenen Werte $l_{Na'} = 52{\cdot}3$. Bekanntlich hat Drucker[1]) wichtige Gründe dafür beigebracht, dass einige l-Werte von Kohlrausch, darunter $l^{18}_{Na'} = 43{\cdot}5$ zu gross sind. In den folgenden Tabellen sind die beiden Ionenbeweglichkeiten mit l_A und l'_A bezeichnet. Nach neueren Untersuchungen von Lorenz[2]) ist diese empirische Extrapolationsmethode nicht zuverlässig; er hat sie durch eine andere ersetzt, die durch die Theorie des Ionenleitvermögens von P. Hertz[3]) begründet ist. Diese Methode setzt jedoch voraus, dass die Leitfähigkeiten bis zu hohen Verdünnungen ($v = 2000$) herauf ermittelt werden. In diesen hohen Λ-Werten häufen sich aber die experimentellen Fehler in bedenklicher Weise, u. a. die durch die Unsicherheit der Wasserkorrektur bedingten. Die Messungen sind seinerzeit[4]) aber nur bis zu $v = 512$ bzw. 1024 durchgeführt und auch kaum genau genug (siehe Versuchsteil).

Wir haben deshalb die erwähnte Extrapolation beibehalten. In diesem Zusammenhange muss darauf hingewiesen werden, dass die mit den C-Werten berechneten Λ_∞ fast durchwegs mit steigendem v abnehmen, was zunächst zu der Vermutung Veranlassung gab, dass man es hier nicht mit normalen 1·1-wertigen Elektrolyten zu tun hätte. Wenn somit die l-Werte mit merklicher Unsicherheit behaftet sind, so ist diese doch nicht so gross, dass sie die zu erörternden konstitutiven Einflüsse auf die Ionenbeweglichkeiten verwischen könnte.

4. Anionen der Oxybenzoesäuren. Die früher für *o*- und *p*-oxybenzoesaures Natrium erhaltenen Λ_v-Werte sind in folgender Tabelle 1 enthalten[6]).

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 81 (1907); **18**, 562 (1912); **19**, 8 (1913).

[2]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **108**, 81, 191 (1919).

[3]) Lorenz, Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie **118**, 209 (1921). Die neue Methode zur Berechnung der Grenzleitfähigkeiten von Lorenz und Landé (Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **125**, 59) konnte nicht mehr berücksichtigt werden.

[4]) Die Untersuchung wurde kurz vor dem Kriege von Herrn H. Diekmann begonnen und konnte erst vor etwa ½ Jahre zum Abschluss gebracht werden.

[5]) Die mangelnde Übereinstimmung der Λ_∞-Werte erklärt sich zum Teil auch dadurch, dass dieselben nicht aus vollständigen Verdünnungsserien abgeleitet sind ($v = 32 - 1024$), wie das z. B. bei Bredig stets geschah.

[6]) Die Einklammerung der Werte bedeutet, dass dieselben bei der Berechnung des Wertes Λ_∞ nicht benutzt wurden.

A.

o-$C_6H_4(OH)CO_2Na$ 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	∞
I	72·6	75·9	78·2	80·3	82·2	84·7	87·2
II	—	77·1	78·9	—	—	—	88·1
III	(73·9)	—	78·7	—	81·9	—	86·7

B.

p-$C_6H_4.OH.CO_2Na$ 25°.

v	32	64	128	256	512	∞
I	(68·9)	71·8	74·3	—	—	83·2
II	(69.0)	71·8	74·3	—	77·5	82·7
III	(68·7)	—	73·8	—	77·0	81·8
IV	(68·5)	—	—	75·6	—	82·0

Die unter AI aufgeführten Werte sind von Bredig[1]), die anderen von Ley und Erler[2]) erhalten. Der Verdacht, dass die Differenz in den Λ_v-Werten der o- und p-Reihe durch eine Beteiligung des H-Ions der Hydroxylgruppe zustande gekommen ist, trifft nicht zu, denn wie schon früher ausgeführt wurde, ist das Phenolwasserstoffatom der p-Oxybenzoesäure stärker als das der o-Oxybenzoesäure dissoziiert. Die grössere Leitfähigkeit des Mononatriumsalzes der Salicylsäure kann somit nicht mit der Dissoziation des zweiten Wasserstoffatoms in Zusammenhang stehen; die Verschiedenheit muss somit durch die Differenz in den Ionenbeweglichkeiten l_A bedingt sein. Für diese berechnet sich aus den angegebenen Λ_∞-Werten:

für o-$C_6H_4.OH.CO_2'$: $l_A = 37{\cdot}1$ bzw. $l'_A = 35{\cdot}0$,

für p-$C_6H_4.OH.CO_2'$: $l_A = 32{\cdot}4$ bzw. $l'_A = 30{\cdot}3$.

Wiederholungen der Messungen ergaben folgende Resultate:

C.

o-$C_6H_4.OH.CO_2Na$ 25°.

v	64	128	256	512	∞
I	76·1	78·5	80·3	—	87·2
II	—	78·4	80·2	82·0	86·6
III	76·2	—	80·3	—	87·3

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 191. Bredig rechnet mit $l_{Na} = 52{\cdot}3$ (rez. Ω), der auch von Lorenz übernommen wird.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **13**, 797.

Bei CI wurde nach dem Vorgange Ostwalds Salicylsäure in genau eingestellter kohlensäurefreier Natronlauge gelöst. Bei CII und CIII wurden Präparate von reinem Natriumsalicylat verwendet, in letztem Falle ein schön kristallisiertes Merckscher Präparat, das bei 110—120° getrocknet wurde.

D.

p-$C_6H_4.OH.CO_2Na$ 25°.

v	64	128	256	512	∞
I	71·2	73·6	75·1	77·7	82·1
II	71·2	73·2	75·1	—	82·0

Die Herstellung der Lösungen geschah durch Neutralisation der Säure mit Natronlauge. Ähnliche Werte der Ionenbeweglichkeit erhielten wir bei der Messung des schön krystallisierten Kaliumsalzes der p-Oxybenzoesäure.

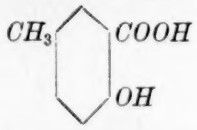
E.

p-$C_6H_4.OH.CO_2K$ 25°.

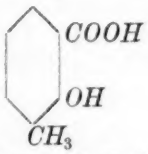
v	64	128	256	512	1024	∞
I	—	96·9	98·7	100·3	101·8	105·0
II	93·8	—	98·0	99·9	—	104·7

I und II Präparate verschiedener Darstellung. Die Wanderungsgeschwindigkeit des $K^{\cdot}$ wurde zu 73·8 angenommen (siehe die Tabelle).

Im Anschluss an diese Messungen wurden Homologe der Oxybenzoesäuren untersucht und zwar:

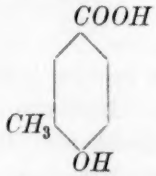


und



p-Kresotinsäure, S. P. 151° o-Kresotinsäure, S. P. 163—164°

als Derivate der o-Oxybenzoesäure, sowie



o-Homo-p-oxybenzoesäure, S. P. 172°

als Homologes der p-Oxybenezosäure.

F.

p-kresotinsaures Natrium 25°.

v	64	128	256	512	1024	∞
I	73·3	75·5	77·7	79·9	82·3	84·5
II	73·7	76·0	77·9	—	—	84·7

G.

o-kresotinsaures Natrium 25°.

v	64	128	256	512	1024	∞
I	73·6	76·0	77·9	80·2	(83·3)	84·6
II	73·8	75·9	77·9	79·7	—	84·5

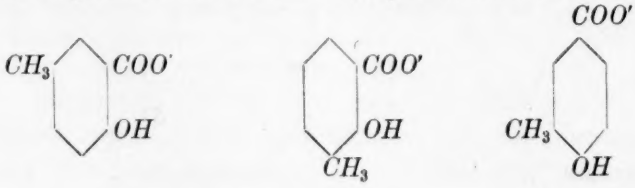
H.

Homo-*p*-oxybenzoesaures Natrium 25°.

v	64	128	256	512	1024	∞
I	69·7	72·2	73·5	75·5	—	80·6
II	70·0	—	73·8	75·5	—	80·5
III	69·7	72·2	73·6	—	—	80·7

Die Darstellung der Salzlösungen *F*—*H* geschah von den reinen Säuren aus durch Neutralisation mit Alkali.

Die Beweglichkeit der von der *o*-Oxysäure sich ableitenden Ionen



l_Λ:	34·4	34·4	30·5
l'_Λ:	32·3	32·3	28·4

ist somit gleich, während das Ion der *p*-Säure wieder merklich langsamer wandert. Ferner ist auf die Tatsache aufmerksam zu machen, dass die Differenz der Beweglichkeiten der *o*- und *p*-Oybenzoesäureionen 36·8 — 31·5 = 5·3 etwas grösser ist als die der entsprechenden homologen Ionen 34·4 — 30·5 = 3·9; es ist unwahrscheinlich, dass diese Abweichung durch experimentelle Unsicherheiten bedingt ist; im Zu-

sammenhang mit den Erklärungsversuchen soll diese Tatsache weiter erörtert werden.

5. Anionen der Phenolsulfonsäuren. Es lag nahe, zu untersuchen, ob bei anderen hydroxylhaltigen Säuren der aromatischen Reihe ähnliche Unterschiede in den Ionenbeweglichkeiten auftreten. Als relativ leicht zugängliche Säuren von nicht zu hohem Molekulargewicht wurden *o*- und *p*-Phenolsulfosäuren gewählt, die sich in Form der Natriumsalze in einer für diesen Zweck genügenden Reinheit herstellen lassen.

Die Messungen ergaben folgendes:

J.

o-$C_6H_4.OH.SO_3Na$ 25°.

v	64	128	256	512	1024	∞
I	74·6	77·1	79·3	81·0	—	85·7
II	74·4	76·9	—	80·7	—	85·5
III	74·8	—	—	80·6	—	85·7
IV	74·5	—	78·8	—	—	85·7

K.

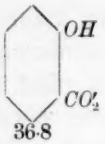
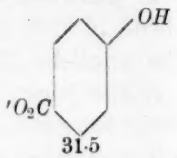
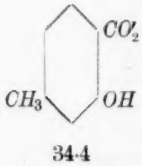
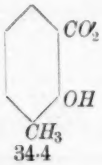
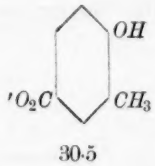
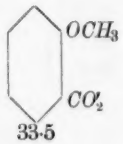
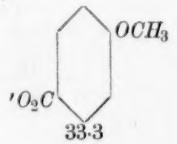
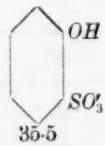
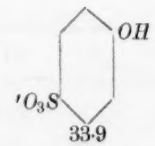
p-$C_6H_4.OH.SO_3Na$ 25°.

v	32	64	128	256	512	1024	∞
I	(69·9)	72·7	75·1	77·0	79·7	81·0	83·9
II	—	73·0	—	77·3	80·0	—	84·2
III	—	73·0	—	77·1	—	—	84·1

In beiden Fällen J und K waren die Lösungen aus den Salzen o $C_6H_4.OH.SO_3Na$ bzw. p-$C_6H_4.OH.SO_3Na.2H_2O$ bereitet.

Danach beträgt die Beweglichkeit des o- und p-Anions $C_6H_4.OH.SO_3$ 35·5 bzw. 33.9. Die Differenz liegt in derselben Richtung wie bei den Anionen $C_6H_4.OH.CO_2$, ist aber kleiner als bei diesen. Da noch nicht sicher feststeht, wie weit sich das Wasserstoffatom des Phenylhydroxyls an der Dissoziation beteiligt, sind die l_Δ-Werte noch mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

6. Aus den Messungen unter A—K leitet sich folgende Tabelle der Ionenbeweglichkeiten ab:

	o-Verbindungen		*p*-Verbindungen
			
l_A:	36·8		31·5
l'_A:	34·7		29·4
			
l_A:	34·4	34·4	30·5
l'_A:	32·3	32·3	28·4
			
l_A:	33·5		33·3
l'_A:	31·4		31·2
			
l_A:	35·5		33·9
l'_A:	33·4		31·8

7. Was die Erklärung dieser zum Teil erheblichen Unterschiede in den Ionenbeweglichkeiten der *o*- und *p*- substituierten Anionen betrifft, so könnte man zunächst daran denken, dass die Verschiedenheit in den Reibungswiderständen bei der Bewegung der beiden isomeren Ionen durch deren verschiedene Form bedingt sei. Dieser Erklärungsversuch ist aber wenig wahrscheinlich, da bei anderen Substituenten derartige Unterschiede nicht vorkommen und vor allem weil diese Unterschiede fortfallen, wenn in den isomeren Ionen an die Stelle der *OH*- die OCH_3-Gruppen treten.

Unter Benutzung der früher erhaltenen Zahlen für *p*- und *o*-methoxybenzoesaures Natrium folgt aus den Messungen:

L.

p-$C_6H_4(OCH_3)COONa$ (anissaures Natrium) 25°.

v	32	64	128	256	512	∞
I	(69·7)	—	74·7	—	78·7	83·1
II	—	72·4	74·9	—	—	83·8

M.

o-$C_6H_4(OCH_3)COONa$ 25°.

v	32	64	128	256	512	∞
I	(69·7)	—	75·1	—	79·1	83·5
II	—	72·4	75·0	—	—	83·8

für l_A: p-$C_6H_4(OCH_3)CO_2'$: 33·3,

für l_A: o-$C_6H_4(OCH_3)CO_2'$: 33·5,

also Werte, die als so gut wie gleich anzusehen sind.

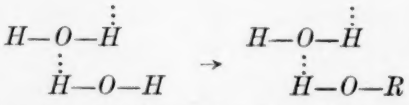
Es liegt deshalb die Annahme näher, dass jene Unterschiede durch die besondere Natur der Hydroxylgruppe bedingt seien und dass eine Beziehung zu den Lösungsmittelmolekülen, d. h. eine Verschiedenheit in der Hydratation beim o- und p-Ion besteht.

Durch den Eintritt der Hydroxylgruppe in das Molekül des Benzols erlangt das Phenol sehr wahrscheinlich die Fähigkeit, mit Wasser Hydrate zu bilden; diese Tendenz zur Hydratisierung wird geringer entwickelt sein, wenn das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch ein Alkyl ersetzt ist. Ein Hinweis[1]) dafür scheint in dem sehr grossen Unterschiede der Wasserlöslichkeit bei den Verbindungen ($C_6H_5.OH$ und $C_6H_5OCH_3$) sowie analoger Stoffpaare enthalten zu sein. Dabei wird von der Vorstellung ausgegangen, dass der Lösungsvorgang eines Stoffes in einem Medium einen mehr chemischen Prozess darstellt, bei dem neben dem Assoziationsgrad des Mediums dessen Restvalenzen sowie die des gelösten Stoffes eine Rolle spielen. Benzol ist dem Wasser gegenüber chemisch indifferent und löst sich deshalb nur wenig. Phenol kann vermöge der Anwesenheit der Hydroxylgruppe dem Medium gegenüber Restvalenzen bestätigen[2]) unter Erhöhung der

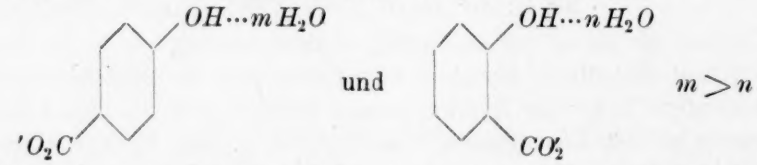
[1]) Auch die ultravioletten Absorptionsspektren des Phenols und Anisols, sowie ihre Änderung durch verschiedene Lösungsmittel sprechen für diese Ansicht; auf diese Verhältnisse wird später einzugehen sein, vgl. auch Ley, Zeitschr. f. physik. Chemie 94, 408.

[2]) Die Fähigkeit der Wasseranlagernng dürfte mit dem Dipolcharakter des Wassers und des gelösten Stoffes in Beziehung stehen.

Löslichkeit. Man könnte sich z. B. zunächst rein formal vorstellen, dass in dem „komplexen" Molekül des assoziierten Wassers $(H_2O)_n$ ein bzw. mehrere Einzelmoleküle H_2O durch Alkohol- bzw. Phenolmoleküle ersetzt sind.



Die Fähigkeit zur Hydratation wird in grösserem oder geringerem Masse auch substituierten Phenolen, also auch den Oxy-benzoesäuren eigen sein. Nimmt man nun an, dass die in *o*-Stellung befindliche Hydroxylgruppe weniger Wassermoleküle zu addieren vermag als die Hydroxylgruppe in *p*-Stellung — was aus sterischen Gründen durchaus plausibel erscheint — so wäre dadurch der Unterschied in den Ionenbeweglichkeiten der Anionen $C_6H_4.OH.CO_2$ entsprechend:



erklärt. Dass der Unterschied bei den methylierten Säuren nicht merklich vorhanden, erklärt sich im Sinne der obigen Auffassung durch die Annahme, dass in diesen Verbindungen die OCH_3-Gruppe im Gegensatz zum Hydroxyl als eine Art von „lyophober" Gruppe aufzufassen ist, die nur wenig Wasser zu addieren vermag, so dass die dadurch bewirkten geringen Änderungen des Ionenvolumens nicht hinreichen, um einen wesentlichen Unterschied in der Ionenbeweglichkeit hervorzurufen.

8. Die Frage nach der Hydratation der Ionen ist durch die wichtigen Arbeiten von R. Lorenz[1]) wesentlich gefördert, der die Beweglichkeiten elektrolytischer Ionen mit deren Raumerfüllung in Beziehung setzt. Lorenz unterscheidet eine Hydratation im ursprünglichen Sinne Kohlrauschs, wobei Wasserhüllen den Ionenkörper völlig umschliessen und eine Wasserbindung bei der im Sinne Werners koordinativ gebundene Wassermoleküle in meist nur geringer Zahl vom Ion addiert werden. Nur mit der ersten Art der Hydratation, die eine beträchtliche Änderung der Beweglichkeiten hervorzurufen vermag, beschäftigt sich die Lorenzsche Rechnung. Indem er für die Raumerfüllung unter

[1]) Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **94**, 265 (1916) usw. Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 424 (1920).

Zugrundelegung der Zustandsgleichung sowie anderer plausibler Annahmen einen oberen und unteren Wert festsetzte, konnte er mit Hilfe der Formel von Stokes-Kirchhoff entsprechend eine obere und untere Grenze für die Ionenbeweglichkeiten berechnen; für die uns hier interessierenden organischen einwertigen Anionen ergaben sich so Beweglichkeiten, die sämtlich innerhalb jener Grenzen lagen. Diese Ionen können somit unmöglich mit einer geschlossenen Wasserhülle umgeben sein, denn, wie eine Überschlagsrechnung zeigt, würden den „wasserumhüllten" Ionen mit wesentlich vergrössertem Volumen Beweglichkeiten entsprechen, die völlig aus jenen Grenzen herausfallen.

Um Unstimmigkeiten bei den Beweglichkeiten elementarer anorganischer Ionen zu beseitigen, die bei kleinerem Ionenvolumen grosse Ladungen auf sich vereinigen, hat Lorenz[1]) später seine Auffassung im Sinne der Theorie von Born[2]) modifiziert, nach der die Annahme permanenter Wasserhüllen überhaupt fallen gelassen und die Hydratation einfach als Folge einer elektrostatischen Anziehung erklärt wird.

Im Sinne der Auffassung von Lorenz kann es sich bei den relativ grossen Ionen der isomeren Oxysäuren wohl nicht um geschlossene Wasserhüllen handeln, auch eine Hydratation nach dem Vorbild der Wernerschen Aquosalze ist nach der Konstitution der Verbindungen kaum anzunehmen, da hier ein hydratationsfähiges eigentliches Zentralatom fehlt. Sehr wahrscheinlich ist hingegen die Annahme, dass die „hydrophile" Hydroxylgruppe Wassermoleküle wechselnder Zahl oder auch Wasserhüllen variablen Umfanges addiert hat, wodurch dann mit einer Volumvergrösserung gleichzeitig eine Verlangsamung der Geschwindigkeit eintritt[3]).

Für eine Verschiedenheit in der Hydratisierung sprechen nun mehrere Umstände. Einen gewissen Hinweis für die Verschiedenheit hinsichtlich der von den isomeren Ionen gebundenen Wassermoleküle kann man erblicken in der

9. Zusammensetzung der Säuren und Salze dieser Reihe. Die *o*-Oxybenzoesäure kristallisiert wasserfrei, ebenso verhalten sich die Homologen der Salicylsäure, während *p*-Oxybenzoesäure sowie das untersuchte Homologe aus wässriger Lösung mit 1 bzw. $^1/_2$ Mol H_2O herauskommt. Charakteristisch ist ferner, dass auch die Salze beider Reihen mit verschiedenen Molekülzahlen an Wasser kristallisieren,

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 424.

[2]) Zeitschr. f. Physik **1**, 221 (1920). Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 401 (1920).

[3]) Der hierdurch bewirkte Effekt ist nicht von derartiger Grösse, dass der von Lorenz berechnete untere Grenzwert der Ionenbeweglichkeit überschritten würde.

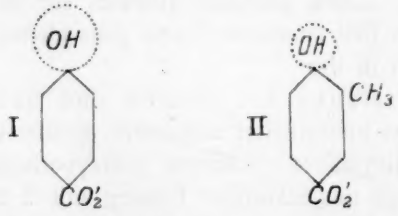
stets ist das Salz der *p*-Reihe wasserreicher als die *o*-Verbindung, wie aus folgender kleinen Tabelle hervorgeht[1]).

	o-$C_6H_4(OH)CO_2$	p-$C_6H_4(OH)CO_2$
Na	0	5
K	$^1/_2$	3
Rb	1	3
Ag	0	$2^1/_2$
Ca	2	4
Sr	2	?
Ba	1	2
Zn	3	8
Cd	1	4 u. 6
Pb	1	2

Besonders auffällig ist das Verhalten der Silbersalze, die in der Regel bei organischen Säuren wasserfrei kristallisieren; auch hier weist die *p*-Verbindung einen erheblichen Wassergehalt auf. Hierbei kann es sich natürlich lediglich um einen rein qualitativen Hinweis auf vorhandene Verschiedenheiten in der Hydratation handeln, da sich das mit dem Salz zusammen kristallisierende Wasser, z. B. bei dem wasserreichen Zinksalz, sowohl auf Kation wie Anion verteilen wird:

$$\left[Zn(H_2O)m\right] \qquad \left[C_6H_4(OH)CO_2(H_2O)_{\frac{8-m}{2}}\right]_2.$$

Es wurde früher erwähnt, dass bei den Homologen der *o*- und *p*-Oxybenzoesäure $C_6H_3.CH_3.OH.COOH$ die Unterschiede in den Ionenbeweglichkeiten geringer sind als bei den Grundsubstanzen $C_6H_4.OH$



$.COOH$. Die relativ geringere Beweglichkeit des Ions I im Gegensatz zu II hängt vielleicht damit zusammen, dass bei I die Wasserhülle grösser ist als bei II, weil die CH_3-Gruppe infolge ihrer Nähe und Raumerfüllung die Ausbildung einer grossen Wasserhülle nicht zulässt;

[1]) Lit. s. Beilstein, Handb. II.

es scheint sich hier um einen Fall der aus der organischen Chemie bekannten sterischen Hinderung zu handeln. Eine Berechtigung dieser Ansicht kann man in der Tatsache erblicken, dass auch die homologe *p*-Oxybenzoesäure mit Wasser kristallisiert, aber nicht mit einem ganzen, sondern mit einem halben Molekül. Die Wasserbindungsverhältnisse bei den festen Salzen dieser Säure und ihr Vergleich mit entsprechenden Salzen der *o*-Reihe konnte wegen Mangel an Material noch nicht durchgeführt werden.

Schliesslich ist auch der geringe Unterschied in den Beweglichkeiten der isomeren Ionen der Sulfonsäurereihe $C_6H_4(OH.)SO_3'$ erklärlich, wenn man berücksichtigt, dass die Sulfonsäuregruppe SO_3H weit grössere Tendenz zur Wasserbindung besitzt als der Carboxylrest; das geht schon aus dem Umstande hervor, dass die Sulfonsäuren, z. B. $C_6H_5SO_3H$, im Gegensatz zu den Carbonsäuren zerfliessliche mit Wasser kristallisierende Stoffe herstellen, deren Ionen an und für sich schon stark hydratisiert sein werden, so dass die Einführung einer Hydroxylgruppe einen weniger ausgesprochenen Effekt hervorbringen wird als in der Reihe der Oxybenzoesäuren.

Ferner weisen auch die Beziehungen zwischen

10. Ionenbeweglichkeit und innerer Reibung auf Verschiedenheiten im Hydratationszustande hin. Einfache Beziehungen allgemeiner Art zwischen Leitfähigkeit wässriger Lösungen und ihrer Zähigkeit bestehen nicht. Man kann aber auf dem Umwege über die kolloiden Lösungen zu einer Hypothese kommen, die innerhalb eines beschränkten Gebietes etwa wie hier bei isomeren Ionen zu übersichtlichen, allerdings zunächst rein qualitativen Ergebnissen führen dürfte. Da die Teilchen kolloiddisperser Systeme und die elektrolytischen Ionen hinsichtlich ihrer Wanderungsgeschwindigkeiten grosse Ähnlichkeiten aufweisen, scheint es berechtigt, die auf jenem Gebiete gemachten Erfahrungen über die Abhängigkeit der inneren Reibung der Sole von dem Aufbau ihrer Teilchen auf die elektrolytischen Ionen zu übertragen. Die zahlreichen Beobachtungen über innere Reibung hydrophober wie hydrophiler[1]) Kolloide lassen sich durch die Annahme erklären, dass der Wassergehalt der Teilchen die Zähigkeit der Sole entscheidend beeinflusst[2]), derartig, dass mit Vergrösserung der die Teilchen umgebenden Wasserhüllen die Zähigkeit zunimmt. Überträgt man

[1]) Bei manchen hydrophilen Kolloiden treten allerdings durch Ausbildung besonderer Strukturen in den Solen Komplikationen auf, siehe besonders Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl., S. 96.

[2]) Siehe besonders Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., S. 503.

diese Ansicht auf die Ionen, so sollte man (innerhalb einer Reihe konstitutiv ähnlicher Ionen) erwarten, dass mit steigender Hydratisierung auch die Viskositäten zunehmen sollten. Wie verhalten sich hierzu die tatsächlichen Befunde bei den untersuchten isomeren Ionen?

Aus den in der Literatur[1]) vorhandenen Zahlen der inneren Reibung von Alkalisalzen isomerer aromatischer Säuren in wässriger Lösung ergibt sich, dass die ortho-Verbindung eine merklich höhere innere Reibung besitzt als die *p*-Verbindung. Ob hier eine durchwegs

Relative innere Reibung η bei 25°.

Mole pro Liter	ortho		para	
	0·5	0·25	0·5	0·25
$C_6H_4.NO_2.COONa$	1·3016	1·1400	1·0889	1·0210
$C_6H_4.CH_3.COONa$	—	1·1617	—	1·1488
$C_6H_4(COONa)_2$	1·2246	1·1111	1·2067	1·0984

zutreffende Regelmässigkeit vorliegt, die vielleicht noch mit der verschiedenen Form der Moleküle zusammenhängt, lässt sich bei der geringen Zahl der untersuchten Verbindungen nicht entscheiden[2]), es ist aber sehr bemerkenswert, dass in der Reihe der Oxybenzoesäuren das *o*-Salz die wesentlich kleinere Viskosität besitzt, während sich das Verhältnis wieder umkehrt, falls der Hydroxylwasserstoff durch Methyl ersetzt wird; hier ist, wie die folgende Tabelle erkennen lässt, die Vis-

Relative innere Reibungen η bei 25°.

Mole pro Liter	ortho				para			
	1·0	0·5	0·25	0·125	1·0	0·5	0·25	0·125
$C_6H_4.OH.COONa$ . .	1·4903	1·2060	1·0971	—	1·7157	1·2952	1·1332	1·0711
$C_6H_4.OCH_3.COONa$.	—	1·3226	1·1520	—	—	1·3005	1·1382	—

kosität in der ortho-Reihe wieder grösser. Bei den Schwierigkeiten, die einer molekulartheoretischen Deutung der Viskosität in Abhängigkeit von der Konstitution des gelösten Stoffes entgegenstehen, sind diese Zahlen mit einiger Vorsicht aufzunehmen; immerhin liegen die

[1]) Siehe besonders Lauenstein, Zeitschr. f. physikal. Chemie **9**, 417. Reyher, ebenda **2**, 744.

[2]) Eine Untersuchung der inneren Reibung von Alkalisalzen stellungsisomerer aromatischer Säuren ist in Angriff genommen.

Werte bei *o*- und *p*-Oxybenzoesäure in der erwarteten Richtung. Diese Tatsache im Verein mit den vorher genannten machen es somit äusserst wahrscheinlich, dass die bei den isomeren Anionen der Oxybenzoesäuren und verwandten Verbindungen aufgefundenen Differenzen in den Ionenbeweglichkeiten dadurch zu stande kommen, dass sich das Molekül des einen Isomeren infolge der Anwesenheit einer „hydrophilen" Gruppe partiell mit Wasserhüllen umgibt[1]). Derartige konstitutive Einflüsse, die natürlich bei der Berechnung der Ionenbeweglichkeiten nach molekular-kinetischen Gesichtspunkten im Sinne von Lorenz sich nicht berücksichtigen lassen, dürften sich auch in anderen Fällen bemerkbar machen; es ist beabsichtigt, diese Versuche auf die Salze der aliphatischen Oxysäuren von niedrigem Molekulargewicht auszudehnen.

11. Versuche. Die Messung der Leitfähigkeit geschah nach der Methode von Kohlrausch unter Benutzung von Leitfähigkeitsgefässen nach Arrhenius und Cantor. Die Lösungen verschiedener Verdünnungen wurden durchwegs in Messkolben mit Hilfe geeichter Pipetten von 12·5 und 25 ccm hergestellt, indem von zwei Lösungen, meist $^1/_{32}$ und $^1/_{64}$ molar, ausgegangen wurde. Dieses Verfahren ist zwar umständlich und setzt einen erheblichen Verbrauch von Leitfähigkeitswasser voraus, ist aber dafür wohl genauer als die Herstellung der Verdünnungen im Gefäss mittels zweier Pipetten. Die Apparatur wurde durch Messung der Leitfähigkeit von *NaCl*-Lösungen bei 18° geprüft, die mit Kohlrauschs Werten sehr genau übereinstimmen. Die Eigenleitfähigkeit des Wassers, die bei den unter IV und V mitgeteilten Messungen zwischen 1·6 und $1{\cdot}8 \cdot 10^{-6}$ (25°) schwankte, wurde von den Λ_v-Werten voll abgezogen. Die früher bei 25° angestellten unter I und II wiedergegebenen Messungen[2]) sind besonders in den höheren Verdünnungen wesentlich zu hoch; in diesem Zusammenhange ist noch folgende Tatsache erwähnenswert: berechnet man aus I und II mit Hilfe der *C*-Werte die Λ_∞, so erhält man die unter a) und b) gegebenen Werte, die nur verhältnismässig wenig vom Mittelwert abweichen, obwohl die Λ_v-Werte in höheren Verdünnungen wesentlich zu hoch sind. Die gleiche Rechnung, auf V angewendet, gibt einen deutlichen Gang in den Λ_∞-Werten, derart[3]), dass mit steigender Ver-

[1]) Oder dass die *OH*-Gruppe Wassermoleküle nach bestimmten stöchiometrischen Beziehungen addiert.

[2]) Nach Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen. 2. Aufl., S. 171.

[3]) Aus den unter *c* angegebenen Λ_∞-Werten berechnet sich mit $l_{Cl} = 75{\cdot}2$ ein höherer Wert für l_{Na} als der Druckersche (52·4); auf diese Unstimmigkeit ist später noch einzugehen.

dünnung die Grenzleitfähigkeiten deutlich abnehmen; ähnliches, nur in stärkerem Masse wurde, wie oben erwähnt, bei den Natriumsalzen einiger Oxysäuren beobachtet. Der bei den Messungen unter V gemachte Befund berechtigt selbstverständlich noch nicht zu der Folgerung, dass die *C*-Werte einer Korrektur bedürfen; immerhin wäre eine erneute Durchrechnung von einigem Interesse, da die Extrapolation nach Ostwald-Bredig-Walden schliesslich die bequemste Methode bedeutet, um zu einem annähernden Grenzwert der Molarleitfähigkeit zu kommen.

v	I. Ostwald 25°	a) Λ_∞ 25°	II. Walden 25°	b) Λ_∞ 25°	III. Kohlrausch 18°	Eigene Messungen IV. 18°	Eigene Messungen V. 25°	c) Λ_∞ 25°
32	113·6	128·6	114·6	129·6	—	—	113·4	128·4
50	—	—	—	—	99·6	99·6	—	—
64	116·9	128·6	117·9	129·6	—	—	116·5	128·2
128	119·8	128·3	120·4	128·9	—	—	119·0	127·5
256	121·1	127·5	122·6	129·0	—	—	121·1	127·5
512	124·9	129·1	124·7	128·9	—	—	122·8	127·0
1000	—	—	—	—	106·5	106·6	—	—
1024	126·1	129·3	125·9	129·1	—	—	123·7	126·9
	Mittel: 128·57 ($\pm$ · 26)[1]		Mittel: 129·18 ($\pm$ · 13)[1]					

Die bisweilen weniger gute Übereinstimmung der Leitfähigkeitsmessungen bei den organischen Salzen erklärt sich zum Teil dadurch, dass die Zusammensetzung der festen Verbindungen infolge wechselnden Kristallwassergehaltes oder anhaftender Feuchtigkeit nicht so gut definiert ist als die Mehrzahl der anorganischen Salze. — Über die einzelnen Messungen sind noch folgende Angaben zu machen:

E) Das Kalium-*p*-oxybenzoat[2] besass die Zusammsetzung $C_6H_4.OH.COOK.3H_2O$ und kristallisierte in wohlausgebildeten wenig verwitternden Kristallen. Für

H) wurde ein Präparat von Homo-*p*-oxybenzoesäure verwendet[3], das nach unserer Analyse den in der Literatur angegebenen Kristallwassergehalt von 0·5 Mol hatte.

J) K) Die Natriumsalze der Phenolsulfosäuren wurden von den Bariumsalzen aus dargestellt[4]; das *o*-Salz kristallisiert wasserfrei, das Natriumsalz der *p*-Reihe mit 2 Molen H_2O.

[1] Mittlerer Fehler des Mittelwertes.

[2] Hartmann, Journ. f. prakt. Chemie **16**, 45.

[3] Schall, Ber. d. d. chem. Ges. **12**, 820.

[4] Zit. bei Obermüller, Journ. f. prakt. Chemie **84**, 449.

Zur Ausführung der Viskositätsmessungen diente eine Reibungsröhre (Modell des Leipziger Instituts), bei dem durch eine einfache Vorrichtung die Lösung aus dem nichtkapillaren in den die Marken tragenden kapillaren Teil gedrückt werden konnte. Die Berechnung der relativen inneren Reibung η geschah nach:

$\eta = s \cdot \tau : s' \cdot \tau'$; die Ausflusszeiten τ und τ' sind stets Mittelwerte aus mehreren Beobachtungen; die Dichten s und s' sind auf Wasser von 4° bezogen, die innere Reibung des Wassers bei 25 ist gleich eins gesetzt.

Die angegebenen Werte sind aus folgenden Daten berechnet:

c Mole pro Liter	$s^{25°}_{4°}$	τ	η
1. *o*-oxybenzoesaures Natrium $s'^{25°}_{4°} = 0{\cdot}9971$ $\tau' = 82{\cdot}4$ Sekunden			
1·00	1·0620	115·3	1·4903
0·50	1·0300	96·2	1·2060
0·25	1·0139	88·9	1·0971
2. *p*-oxybenzoesaures Natrium $s'^{25°}_{4°} = 0{\cdot}9971$ $\tau' = 82{\cdot}4$ Sekunden			
1·00	1·0679	132·0	1·7157
0·50	1·0332	103·0	1·2952
0·25	1·0153	91·7	1·1332
0·125	1·0058	87·5	1·0711
3. *o*-methoxybenzoesaures Natrium $s'^{25°}_{4°} = 0{\cdot}9971$ $\tau' = 82{\cdot}0$ Sekunden			
0·50	1·0308	105·0	1·3226
0·25	1·0139	92·9	1·1520
4. *p*-methoxybenzoesaures Natrium $s'^{25°}_{4°} = 0{\cdot}9971$ $\tau' = 81{\cdot}5$ Sekunden			
0·50	1·0303	103·2	1·3005
0·25	1·0137	91·8	1·1382

Die von uns erhaltenen η-Werte sind durchwegs etwas kleiner als die von Lauenstein[1]) früher mitgeteilten.

[1]) Loc. cit.

Münster, Chem. Institut der Universität.

Eine neue gewichtsanalytische Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit mit alleiniger Beihilfe von Strömungsmessern.

Von

Julius Obermiller.

Mitbearbeitet von Martha Goertz.

(Mitteilung aus dem Deutschen Forschungsinstitut für Textilindustrie, M.-Gladbach).

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 23.)

Zur Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit, durch die bekanntlich der jeweilige Sättigungsgrad der Luft an Feuchtigkeit zum Ausdruck gebracht wird, existieren verschiedene Methoden. Diese Methoden, die vorwiegend auf rein physikalischem Wege ihr Ziel zu erreichen suchen, sind keineswegs durchweg sehr zuverlässig. Als praktisch beste physikalische Methode dürfte wohl diejenige anzusprechen sein, die sich des Psychrometers bedient, wie es vor allem in der von Assmann angegebenen Form des Aspirationspsychrometers ganz allgemein bei den meteorologischen Stationen in Anwendung gekommen ist. Hierbei wird aus der sogenannten psychrometrischen Differenz, d. h. aus der Temperaturdifferenz, die ein an der Quecksilberkugel mit einem befeuchteten Läppchen umwickeltes Thermometer gegen ein trocken gehaltenes Thermometer zeigt, die relative Luftfeuchtigkeit berechnet.

Einen gewissen Nachteil bei diesem Aspirationspsychrometer bildet es aber, dass man mit seiner Hilfe keine in kleineren Räumen oder in Rohrleitungen[1]) eingeschlossene Luft untersuchen kann, sowie dass für die Richtigkeit der Messungen hier eine ziemlich starke Bewegung

[1]) Ein Apparat hierfür, der auf der Verwendung des Psychrometers beruht, ist zwar neulich von Wa. Ostwald [Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 443 (1922)] beschrieben worden. Ich selbst habe aber mit dem Apparate nur sehr wenig stimmende Werte erhalten können.

der die Thermometer bespülenden Luft notwendig ist. Schon bei einem Herabsinken der Luftgeschwindigkeit unter 2 m in der Sekunde ergeben die Messungen erfahrungsgemäss zu hohe Werte [1]), die bei weiterer Verlangsamung der Geschwindigkeit bald überhaupt keinerlei Anspruch auf eine auch nur annähernde Richtigkeit mehr zu machen vermögen.

Es erschien mir deshalb wünschenswert, auf gewichtsanalytischem Wege die psychrometrisch gefundenen Werte nachprüfen zu können und dabei auch in der Lage zu sein, eine Feuchtigkeitsbestimmung bei solcher Luft auszuführen, die in kleineren Räumen eingeschlossen sich befindet. Die Schwierigkeit lag hierfür nur darin, dass 1 Liter Luft bei 20° im Durchschnitt nicht mehr als 10—12 mg Feuchtigkeit enthält, so dass für genauere Bestimmungen mehrere Liter Luft abzumessen sein würden. Ein Abmessen über Wasser verändert aber wegen der damit verbundenen Feuchtigkeitsabgabe an die Luft das Volumen der letzteren bis über 2% hinaus, wobei das Abmessen natürlich erst nach der Untersuchung stattfinden dürfte, und ein Abmessen über Quecksilber, das den Feuchtigkeitsgehalt der Luft unverändert belässt, erfordert ziemlich erhebliche Mengen Quecksilber. Zudemhin vermochte ich mir bei den heutigen schwierigen Lieferungsbedingungen kein genügend stabil gebautes, grösseres Messgefäss für die Verwendung von Quecksilber zu beschaffen.

Aus diesen und ähnlichen Gründen ersetzte ich die Messung des Luftvolumens durch die Messung der Strömungsgeschwindigkeit der zur Untersuchung gelangenden Luft. Ich teilte hierfür einen angesaugten Luftstrom in zwei genau gleiche Hälften ab, und zwar mit Hilfe von zwei Strömungsmessern nach Riesenfeld, die ich nach der kürzlich von mir an anderer Stelle [2]) angegebenen Methode exakt gegeneinander geeicht hatte. Den einen Teilstrom brachte ich dabei durch geeignetes Feuchten auf den maximalen Feuchtigkeitsgehalt und schickte dann die beiden Ströme bei möglichst gleichbleibender Temperatur durch zwei der von mir neulich beschriebenen Absorptionstürmchen [3])

[1]) Mit dem Herabsinken der Luftgeschwindigkeit unter einen gewissen Wert geht auch die Verdunstungsgeschwindigkeit in immer stärker werdendem Masse zurück. Das bedingt eine geringere psychrometrische Differenz und damit eine scheinbar höhere relative Feuchtigkeit. Die psychrometrisch ausgeführten Feuchtigkeitsbestimmungen zeigen so überhaupt ganz allgemein eine gewisse Neigung zu etwas zu hohen Werten. Tatsächlich entspricht bei einer Temperatur von 15—20° eine Abnahme der psychrometrischen Differenz um nur 0·1° bereits einer um etwa 1% erhöhten relativen Feuchtigkeit.

[2]) Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 659 (1922).

[3]) Zeitschr. f. angew. Chemie **36**, 429 (1923).

hindurch, die nach der gleichzeitig von mir angegebenen Weise mit Phosphorpentoxyd gefüllt worden waren. Die Gewichtszunahme der beiden Türmchen musste so in jedem Augenblicke im Verhältnis der maximalen zu der gerade vorhandenen relativen Luftfeuchtigkeit stehen, so dass der Versuch zu jedem beliebigen Zeitpunkte abzubrechen war. Gab beispielsweise die gefeuchtete Luftstromhälfte 150 mg und die nicht gefeuchtete Hälfte 75 mg Wasser an das Pentoxyd ab, dann betrug die relative Luftfeuchtigkeit 50 %.

Für die Bestimmung bediente ich mich der folgenden Apparaturzusammenstellung. Gleichzeitig mit der Bestimmung führte ich zum Vergleich noch psychrometrische Messungen aus und saugte hierfür die nach meiner Methode zu untersuchende Luft von derselben Stelle an, von der aus auch die Luft vom Psychrometer angesaugt wurde.

Fig. 1.

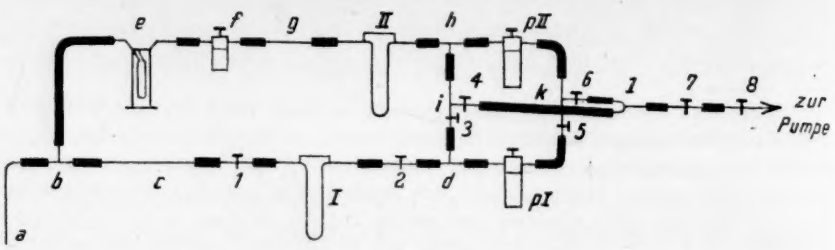


Fig. 2.

Bei der Apparatur und ihrer von oben gesehenen Skizze sind die beiden Strömungsmesser durch die römischen Zahlen I und II gekenn-

zeichnet. Die gleichen Zahlen gelten auch für die zu den Messern gehörende Trocken- und Feuchtseite der Apparatur. Die Hähne sind mit deutschen Zahlen und die übrigen Apparateteile mit Buchstaben bezeichnet. Die Schlauchverbindungen sind bei der Skizze durch Verdickungen hervorgehoben.

p_I und p_{II} sind die beiden auf der Trocken- und der Feuchtseite hinter den Strömungsmessern eingeschalteten Pentoxydtürmchen mittlerer Grösse.

Die gesamte Länge der Apparatur von *a* bis 8 beträgt 140 cm. Die Entfernung von 1 bis 7, die für die Beobachtung und Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit in Betracht kommt, beträgt 80 cm, und die Tiefe der Apparatur von *d* bis *h* 22 cm.

Bei *a* wird die Luft angesaugt, und an derselben Stelle hat auch das Psychrometer (*Ps*) für die gleichzeitig mit ihm auszuführenden Messungen seinen Platz gefunden. In das Ansaugrohr *a* wird zur Verhütung einer Verstopfung der Strömungsmesserkapillaren durch feste Luftbestandteile unten etwas lose Wolle oder Baumwolle eingegeben.

e ist eine zum Feuchten der Stromhälfte II bestimmte Gaswaschflasche nach Muencke. *f* ist ein dahinter gesetztes leeres, kleines Absorptionstürmchen, das als Dunstfänger dient, und *g* ist ein zur weiteren Sicherheit noch folgendes Dunstrohr.

b, *d*, *h*, *i*, *k*, *l* sind Dreiwegrohre geeigneter Form, und *c* ist ein einfaches Ausgleichsstück.

Der auf Seite I befindliche Hahn 1 dient als Gegenwiderstand gegen die Feuchtflasche *e* und der Hahn 2 in ähnlicher Weise als Ausgleichswiderstand gegen das Pentoxydtürmchen p_{II}.

Dieser Anordnung entsprechend ist für den in der Regel zutreffenden Fall, dass die beiden Pentoxydtürmchen einen gewissen Unterschied im Widerstande aufweisen, stets dasjenige Türmchen, das den grösseren Widerstand bietet, auf die Seite II zu setzen. Die rasche Feststellung des verhältnismässigen Widerstandes der beiden Türmchen wird bei der Beschreibung der eigentlichen Versuchsausführung näher angegeben werden.

Die Hähne 3 und 4, sowie 5 und 6, die zweckmässig direkt an den Dreiwegstücken *i* und *k* angebracht sein können[1]) dienen zum Ein- und Ausschalten der vor den beiden Türmchen bei *d* und *h* abgezweigten Nebenleitung, sowie der durch die Türmchen hindurch-

[1]) Derartige Dreiwegstücke mit zwei Hähnen, die am besten aus Metall gewählt werden, sind wegen der grösseren Sicherheit ihrer Umstellung ausgesprochenen Dreiweghähnen entschieden vorzuziehen.

führenden zwei Hauptleitungen. Nach Einschalten der Nebenleitung, wofür die Hähne 3 und 4 zu öffnen und 5 und 6 zu schliessen sind, wird vor Beginn der eigentlichen Versuche erst die richtige Durchgangsgeschwindigkeit eingestellt. Auf diese Weise wird es ermöglicht, dass die Luft nach dem Umschalten auf die Hauptleitungen sofort mit der annähernd richtigen Geschwindigkeit durch die beiden Türmchen hindurchgeht.

Zur Einstellung der Luftgeschwindigkeit dienen die Hähne 7 und 8, und zwar wird zuerst mit Hahn 8 eine etwas grössere Geschwindigkeit, als notwendig ist, eingestellt, worauf dann mit Hilfe von Hahn 7 die Feinstellung erfolgt. Für Hahn 8 habe ich einen Metallhahn mit Drehung durch Mikrometerschraube besonders empfehlenswert gefunden.

Beim Zusammensetzen der einzelnen Rohrteile, die am besten eine äussere Stärke von 7 bis höchstens 8 mm haben, ist zur Vermeidung einer Beeinflussung des Feuchtigkeitsgehaltes der durchgeleiteten Luft durch freiliegende Schlauchteile Glas stets möglichst gut auf Glas oder Metall zu setzen. Nicht nötig ist dies aber bei den zum Teil recht langen Verbindungen, die einerseits vor der Feuchtflasche und andererseits hinter den Pentoxydtürmchen, sowie in der Nebenleitung, sich befinden. Es handelt sich hier um die Verbindungen von b nach der Feuchtflasche e, sodann von p_{I} und von p_{II} nach k, sowie von i nach l, für die im Interesse einer grösseren Beweglichkeit der Apparatur sogar einfache Schlauchstücke vorzuziehen sind.

Im übrigen verweise ich für die Zusammensetzung von derartig komplizierteren Apparatursystemen noch auf die in meiner erwähnten Abhandlung über das Eichen der Strömungsmesser gemachten Angaben.

Wichtig für die Versuche ist es, sie in einem Raume von möglichst ausgeglichener Temperatur, in dem der Apparat gegen direkte Bestrahlung und gegen Luftzug geschützt ist, auszuführen. Zur Kontrolle der Temperaturschwankungen ist deshalb rechts und links des Apparates ein Thermometer angebracht. Sehr bewährt hat sich für die Versuche ein eigens hierfür im Keller des Institutes eingebauter kleiner, fensterloser Raum, der mit elektrischem Licht beleuchtet wurde. Um dort während der Ausführung der Versuche die auf die menschliche Körperwärme und in geringerem Masse auch auf die Beleuchtung zurückzuführende Temperatursteigerung, die bei mangelnder Luftbewegung innerhalb einer halben Stunde bis gegen 3° betrug, in engen Grenzen zu halten, war der Raum noch mit verstellbaren Luftklappen sowie mit einem Absaugventilator versehen.

Zu berücksichtigen ist für die Versuche fernerhin, dass die beim Anfeuchten der Luft in der Feuchtflasche entstehende Verdunstungskälte theoretisch einen äusserst grossen Fehler zu bedingen vermag, der praktisch allerdings zufolge eines rasch stattfindenden Temperaturausgleichs nicht so sehr gross ist, wie aus den am Schlusse gegebenen Versuchsresultaten hervorgeht. Zudemhin weist bereits das in der Feuchtflasche eingeschlossene Wasser bei seiner stetigen, wenn auch geringen Verdunstung selbst nach langem Stehen bei konstanter Temperatur eine immerhin um einige zehntel Grad niedrigere Temperatur als die Aussenluft auf. Der so durch Temperaturerniedrigung entstehende Fehler lässt sich aber leicht vermeiden, wenn man die Feuchtflasche vor dem Versuche ein wenig anwärmt und dem dadurch überfeuchteten Luftstrome Gelegenheit gibt, auf die Temperatur des Raumes sich wieder abzukühlen und den hierbei zur Abscheidung gelangenden Dunst an geeigneter Stelle abzusetzen. Diesem Zwecke genügt das hinter die Feuchtflasche gesetzte Dunsttürmchen *f* und das weiterhin folgende Dunstrohr *g*.

Wie gross hier der Einfluss schon kleinerer Temperaturdifferenzen auf die Genauigkeit der Bestimmungen ist, ergibt die Berechnung, dass bei 20° der Feuchtigkeitsgehalt der gesättigten Feuchtluft durch eine Temperaturerniedrigung um nur 0·5° von 17·3 auf 16·8 mg im Liter, d. h. um 2·9 %, herabgedrückt wird. Das bedingt bei einer zu findenden relativen Feuchtigkeit von 60 % einen Fehler von bereits 1·8 %.

Für die Versuche ist weiterhin noch zu bedenken, dass zur Überwindung des Widerstandes der Feuchtflasche ein bestimmter Unterdruck nötig ist und dass zufolge des so hinter der Flasche zur Geltung gelangenden Unterdrucks die gefeuchtete Luft ein etwas vergrössertes Volumen einnimmt. Da nun nach dem Daltonschen Gesetze die maximale Feuchtigkeit eines Luftvolumens in einem praktisch hier in Betracht kommenden Masse nur von der Temperatur, nicht aber vom Drucke, abhängig ist, so hat die gefeuchtete Luft einen im Verhältnis ihres erhöhten Volumens zu hohen Wassergehalt. Demgemäss muss für die Berechnung der relativen Feuchtigkeit das auf der Feuchtseite gefundene Wassergewicht im entsprechenden Sinne verkleinert werden.

Zweckmässig gibt man deshalb im Interesse eines einfachen Korrekturwertes der Feuchtflasche einen Widerstand von 1 % des durchschnittlichen Barometerdrucks, so dass für die Berechnung dann jeweils von dem auf der Feuchtseite gefundenen Wassergewichte 1 % in Abzug zu bringen sein würde. Ein solcher Widerstand der Feucht-

flasche in Höhe von 1% des durchschnittlichen Barometerdrucks entspricht im allgemeinen einer Quecksilbersäule von annähernd 7·6 mm oder einer Wassersäule von 7·6 mal 13·6 = rund 103 mm. Dementsprechend füllt man in die Feuchtflasche so viel Wasser hinein, dass die beim Hindurchgehen der Luft zu überwindende Wassersäule auf eine Höhe von 10 bis 10½ cm sich einstellt. Kleinere Schwankungen in dieser Höhe, wie auch die normalen Schwankungen des Barometerdrucks, vermögen den in Rechnung zu ziehenden Korrekturwert von 1% selbst im ungünstigsten Falle nur um einige Hundertstel des Prozentes zu beeinflussen.

Was die Strömungsmesser noch anbetrifft, so wählte ich für die Versuche die in meiner erwähnten Abhandlung über das Eichen der Messer genannte grosse Form. Diese Messer waren bei Füllung mit Paraffinbenzin[1]) des spez. Gewichts 0·830 bis 0·835 für einen gemessenen Stromdurchgang von je 20·58 Stundenlitern auf eine Druckhöhe von etwa 80 mm einzustellen. Hierbei boten beide Messer den gleichen Widerstand von 4·5 mm Quecksilbersäule, der somit für die Berechnungen nicht zu berücksichtigen war.

Von den verwendeten Messern schaltete ich denjenigen mit dem etwas grösseren Kapillarwiderstande auf Seite II, weil die dort durchziehende Feuchtluft zufolge ihres geringeren spez. Gewichtes einen entsprechend erleichterten Stromdurchgang hat. Dieser Stromdurchgang findet so in dem etwas höheren Kapillarwiderstand des Messers II eine gewisse Kompensation. Im übrigen sind aber die durch das nur wenig verschiedene spez. Gewicht der gefeuchteten und der nicht gefeuchteten Luft entstehenden Fehler so gering, dass sie hier vollkommen ausser Acht gelassen werden können.

Zum Ansaugen der zu untersuchenden Luft bediente ich mich, wie früher schon, einer rotierenden Ölluftpumpe mit Motorantrieb, bei der man weit geringeren Druckschwankungen als bei der einfachen Wasserstrahlpumpe ausgesetzt ist.

Der Gang der Versuche, die, wie ich hier nochmals hervorheben möchte, bei möglichster Vermeidung von Temperaturschwankungen auszuführen sind, ist der folgende.

Zuerst werden die genau gewogenen Pentoxydtürmchen mittlerer Grösse mit vorläufig geschlossenem Griffstopfen in das Röhrensystem

[1]) Die Verdunstung des Paraffinbenzins in den Strömungsmessern ist eine derart geringe, dass die einzustellenden Druckhöhen noch nach über 200 Versuchen durchaus die gleichen geblieben waren, wie durch ein Kontrolleichen der beiden Messer festgestellt wurde.

eingeschaltet und zwar derart, dass das Türmchen mit dem grösseren Widerstande, soweit ein solcher Unterschied nachzuweisen ist, auf Seite II gesetzt wird. Die Festsetzung dieses Unterschiedes geschieht in der sofort zu besprechenden Weise.

Dann wird die Feuchtflasche *e*, die 20 bis 25 cm hoch sein soll, so dass sie im Augenblicke des Durchperlens der Luftblasen bei einer Höhe der zu überwindenden Wassersäule von 10 bis $10^1/_2$ cm nicht viel über die Hälfte hinaus angefüllt ist, in ein von unten her darüber geschobenes Wasserbad eingesetzt, das vorher der Aussenluft gegenüber um 4 bis 6° erwärmt worden war. Das Wasserbad soll hierbei etwa bis zur halben Höhe des Wasserinhaltes der Feuchtflasche reichen. Das Erwärmen des Bades wird am besten ausserhalb des engeren Bereiches der Apparatur ausgeführt, und zwar durch direkte Beheizung unter Umrühren mit einem der beiden, an dem Apparate befestigten Thermometer, die auf die Temperatur des Raumes eingestellt sind. Eine Schwankung um einen Grad hin oder her ist hierbei ohne Gefahr für die Genauigkeit der Bestimmungen, wie aus den unten gegebenen Versuchsresultaten hervorgeht. Sollen mehrere Versuche hintereinander ausgeführt werden, dann reicht die Erwärmung des Wasserbades jeweils für 2 Versuche aus.

Sofort nach dem Einsetzen des um 4 bis 6° erwärmten Wasserbades, durch das der Inhalt der Feuchtflasche schon innerhalb von wenigen Minuten um 3 bis 4° erwärmt wird, leitet man bei geöffneten Hähnen 3 und 4 und geschlossenen Hähnen 5 und 6, wofür natürlich auch die Hähne 1 und 2 geöffnet sein müssen, 15 Minuten lang Luft durch das Röhrensystem hindurch, unter gleichzeitiger Einstellung der richtigen Durchgangsgeschwindigkeit. Die feine Regulierung der Luftgeschwindigkeit erfolgt mit Hahn 7, nachdem zuvor mit Hahn 8 auf eine etwa um 10% zu hohe Geschwindigkeit eingestellt worden war. Für die richtige Verteilung des Luftstroms auf die beiden Strömungsmesser dient Hahn 1. Die beiden Hähne 1 und 7, die 80 cm voneinander entfernt sind, lassen sich hierbei gut mit der linken und mit der rechten Hand bedienen, ohne dass man sich von der Stelle zu bewegen braucht.

Der Zweck des 15 Minuten langen Hindurchleitens der Luft vor Beginn der eigentlichen Versuche ist die Erreichung eines möglichst vollkommenen Temperatur- und Feuchtigkeitsausgleichs innerhalb der Apparatur. Nach diesen 15 Minuten soll in dem Dunsttürmchen *f* ein deutlicher Dunstansatz vorhanden sein, wogegen in dem darauf folgenden Dunstrohre *g* allenfalls nur ein schwacher Hauch sich abgesetzt haben darf.

Nun beginnt der eigentliche Versuch durch Einschalten der Pentoxydtürmchen. Hierfür ist von jetzt ab eine möglichst genaue Einhaltung der beiderseitigen Druckhöhen von der höchsten Wichtigkeit, denn ein Druckunterschied von nur 0·5 mm bei jedem der beiden Schenkel eines Messers entspricht bereits einem um mehr als 1% verschiedenen Stromdurchgange. Die Druckhöhen sind deshalb stets innerhalb möglichst enger Grenzen eines Millimeters zu halten. Um in der Beobachtung dieser Druckhöhen durch nichts abgelenkt zu werden, bedient man sich für die Ein- und Ausschaltung der Pentoxydtürmchen einer Beihilfe.

Für die Einschaltung der Türmchen werden zuerst ihre Griffstopfen[1]) geöffnet. Weiterhin werden dann schnell hintereinander die Hähne 5 und 6 geöffnet und dafür 4 und 3 in eben dieser Reihenfolge geschlossen. Hierbei stellt sich der auf der Feuchtseite befindliche Strömungsmesser II, der zu dem Türmchen mit dem etwas grösseren Widerstande führt, nach kurzer Druckschwankung auf eine entsprechend geringere Druckhöhe als Messer I ein. Diesen Unterschied gleicht man möglichst rasch durch ein vorsichtiges Zudrücken des auf Seite I befindlichen Hahnes 2 durch Beklopfen mit dem Finger aus, was aber nur annähernd und keineswegs so sehr genau zu geschehen braucht. Schliesslich reguliert man nur noch mit den Hähnen 1 und 7.

Auf dem so beschriebenen Wege wird auch der verhältnismässige Widerstand der frisch gefüllten Pentoxydtürmchen gegeneinander bestimmt, was natürlich stets vor dem Wiegen zu geschehen hat. Die Türmchen, deren Widerstand in der Regel einer Quecksilbersäule von nicht viel mehr als 1 mm entspricht, können dann zu etwa 20 Versuchen hintereinander verwendet werden, ehe sie wieder nachzufüllen sind.

Darauf würde hier noch hinzuweisen sein, dass Druckschwankungen in erster Linie auf der Feuchtseite bei Messer II sich bemerkbar machen. Das hängt damit zusammen, dass der Widerstand der dort vor dem Messer befindlichen Feuchtflasche bei allen Geschwindigkeiten der gleiche bleibt, wogegen der Widerstand des auf Seite I dagegen geschalteten Hahnes 1 als Kapillarwiderstand wirkt und so in recht erheblichem Masse von der Geschwindigkeit des durchgehenden Luftstromes abhängig ist. Plötzlich auftretende Druckschwankungen sind übrigens vielfach auf Fett zurückzuführen, das in die Hahnbohrungen hineingerät.

[1]) Die Gefahr einer frühzeitigen Feuchtigkeitsaufnahme der für den Luftdurchgang geöffneten Pentoxydtürmchen ist bei den hier in Betracht kommenden Zeiten eine äusserst geringe, so lange die Hähne 5 und 6 geschlossen bleiben.

Die Versuchsdauer habe ich auf jeweils 20 Minuten bemessen. Nach dieser Zeit waren auf jeder Seite annähernd 7 Liter Luft hindurchgegangen, was auf der Feuchtseite bei 16 bis 18° einer Wassermenge von rund 100 mg entsprach.

Das Abbrechen der Versuche geschieht in genau umgekehrter Weise wie das Ingangsetzen. Zuerst werden hierfür hintereinander die Hähne 3 und 4 geöffnet und 6 und 5 in dieser Reihenfolge geschlossen. Dann wird Hahn 7 geschlossen und nun noch die beiden Pentoxydtürmchen, worauf die letzteren herausgenommen und vor dem Wiegen nach Beobachtung der in meiner genannten Abhandlung über die Türmchen empfohlenen Massnahmen etwa 1½ Stunden bei der Wage stehen gelassen werden. Schliesslich ist von dem auf der Feuchtseite gefundenen Wassergewichte nach Einrechnung etwa notwendiger Wiegekorrekturen 1% in Abzug zu bringen, und nun kann die Berechnung der relativen Feuchtigkeit erfolgen.

Nach Beendigung der Versuche nimmt man auch den Einsatz des Dunsttürmchens *f* zum Abtrocknen heraus.

Zur Feststellung der Fehlergrösse, mit welcher für einen beiderseitig gleichen Luftdurchgang gerechnet werden musste, wurden vor Ausführung der eigentlichen Versuche erst 4 Blindversuche gemacht, indem an Stelle der Feuchtflasche eine einfache Rohrverbindung gesetzt wurde. Hierbei wurden auf den beiden Seiten folgende Mengen absorbierter Feuchtigkeit erhalten:

	1	2	3	4
Seite I	86·9 mg	88·0 mg	89·2 mg	89·8 mg
„ II	86·8 „	88·5 „	89·4 „	90·3 „

Die Gewichtsdifferenz auf beiden Seiten ging demnach nicht über 0·5 mg hinaus, so dass für einen beiderseitig gleichmässigen Stromdurchgang bei sorgfältiger Einstellung der Strömungsmesser mit einer Fehlermöglichkeit von erheblich weniger als 1% gerechnet werden darf.

In der auf nächster Seite folgenden Tabelle sind jetzt die Resultate der gewichtsanalytischen Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit, sowie der gleichzeitig ausgeführten psychrometrischen Messungen, zusammengestellt. Von den letzteren ist jeweils der Durchschnitt von zwei Messungen in Vergleich gezogen, die am Anfang und am Ende der gewichtsanalytischen Bestimmung ausgeführt worden sind. Die Be-

Psychrometermessungen		Gewichtsanalytische Bestimmungen				
Temperatur in Grad	Relative Feuchtigkeit in %	Temperaturerhöhung des Wasserbades	I. mg Wasser	II. mg Wasser korr.	Relative Feuchtigkeit in %	Unterschied gegenüber Psychrometer in %
16·6 17·0	57·2 59·4 = **58·3**	Keine	54·3	90·8	**59·8**	+ 1·5
16·3 16·5	56·0 57·0 = **56·5**		52·1	89·6	**58·2**	+ 1·7
16·9 17·1	51·6 53·7 = **52·6**		56·1	102·1	**55·0**	+ 2·4
15·7 15·8	54·3 56·2 = **55·2**		50·4	86·6	**58·2**	+ 3·0
15·6 15·8	53·3 55·4 = **54·3**		51·0	91·2	**55·9**	+ 1·6
15·2 15·5	52·8 54·0 = **53·4**		50·2	90·1	**55·7**	+ 2·3
16·6 16·7	60·6 61·6 = **61·1**	5°—6°	60·8	99·0	**61·4**	+ 0·3
16·7 16·9	63·2 63·4 = **63·3**		63·2	99·6	**63·4**	+ 0·1
17·2 17·3	68·1 69·1 = **68·6**		71·2	104·3	**68·2**	— 0·4
17·9 18·0	66·2 66·8 = **66·5**		77·3	115·5	**66·9**	+ 0·4
18·2 18·2	67·4 68·2 = **67·8**		74·1	108·3	**68·4**	+ 0·6
18·4 18·5	68·4 68·4 = **68·4**		74·7	109·5	**68·2**	— 0·2
17·9 18·0	69·6 70·5 = **70·0**		74·4	106·6	**69·8**	— 0·2
18·3 18·4	70·0 70·8 = **70·4**		76·3	109·0	**70·0**	— 0·4
17·6 17·7	66·8 67·7 = **67·2**		71·2	104·8	**67·8**	+ 0·6
17·8 18·0	67·0 67·2 = **67·1**		70·4	104·0	**67·7**	+ 0·6
17·8 17·9	69·5 69·6 = **69·5**		74·1	107·2	**69·1**	— 0·4
16·8 16·8	58·1 60·9 = **59·5**		62·4	104·6	**59·6**	+ 0·1
17·0 17·0	65·2 66·1 = **65·6**	10°—11°	67·3	102·9	**65·4**	— 0·2
16·9 17·0	65·2 66·1 = **65·6**		66·6	101·5	**65·6**	± 0
16·8 17·0	67·6 67·8 = **67·7**		68·7	102·2	**67·2**	— 0·5
17·3 17·3	65·6 65·6 = **65·6**		67·5	102·6	**65·8**	+ 0·2
17·1 17·3	66·2 67·3 = **66·7**		67·9	101·9	**66·6**	— 0·1
17·1 17·3	66·2 66·4 = **66·3**		66·6	100·8	**66·0**	— 0·3

rechnungen sind auf 0·1 % abgerundet worden, denn 1 mg absorbierter Feuchtigkeit entspricht bereits annähernd 1 % relativer Feuchtigkeit, und mit einer Fehlermöglichkeit von etwa 0·5 mg war schon von vornherein zu rechnen. Dazu kommen die Fehlermöglichkeiten bei den psychrometrischen Messungen, welch letztere günstigstenfalls nur innerhalb eines Prozentes richtig sind.

Aus den Versuchen geht hervor, dass ohne Erwärmen der Feuchtflasche die Werte wegen unzureichenden Feuchtigkeitsgehaltes der Feuchtluft tatsächlich etwas zu hoch ausfallen.

Ferner zeigt es sich, dass das Erwärmen des Wasserbades um 5 bis 6°, und selbst um 10 bis 11°, zu durchaus guten Resultaten führt.

Da weiterhin auch ein Erwärmen um nur 2 bis 3°, dessen Resultate hier allerdings nicht aufgeführt sind, noch gute Werte ergeben hat, so braucht die in meiner Vorschrift angegebene Erwärmung um 4 bis 6° gar nicht peinlich genau ausgeführt zu werden. Es ist aber jedenfalls darauf zu achten, dass nach Beendigung der Versuche in dem zweiten Dunstrohre *g* nicht mehr als ein schwacher Dunstbelag vorhanden sein darf. Andernfalls werden die Resultate durch Überfeuchtung der Luftstromhälfte II zu niedrig, was vielleicht schon bei der Erwärmung um 10 bis 11° sich bemerkbar macht.

Bei der Erwärmung um 5 bis 6° sind die Strömungsmesser für die zweite Hälfte der Versuche gegeneinander vertauscht worden. Die dabei erhaltenen, gleichartig guten Resultate sind ein weiterer Beweis für die Richtigkeit der Eichung der Messer.

Die gewichtsanalytischen Bestimmungen dürften so in ihrer Genauigkeit auch bei der geschilderten, noch wesentlich zu verfeinernden Methode den psychrometrischen Messungen durchaus nicht nachstehen. Die neue Methode wird deshalb trotz der etwas umständlichen Apparatur vor allem für den Chemiker manchen guten Dienst leisten können. Ich selbst habe jedenfalls mit ihrer Hilfe eine Bestimmung der über den verschiedenartigsten festen und auch gelösten Salzen und ähnlichen Stoffen sich einstellenden Luftfeuchtigkeit, d. h. ihres Trocknungsvermögens, durchzuführen vermocht, worüber ich demnächst berichten werde. Der zu untersuchende Stoff wird hierfür einfach bei *a* vorgeschaltet.

Ausser für eine solche „direkte" Bestimmung der relativen Luftfeuchtigkeit eignet sich die Apparatur auch sehr gut für eine „indirekte" Bestimmung, und zwar durch den gegenseitigen Vergleich des Trocknungs- oder Feuchtungsvermögens von zwei verschiedenen Stoffen. Hierfür wird der den grösseren Widerstand bietende Stoff auf Seite II

an Stelle der Feuchtflasche *e* gesetzt, die hier somit wegfällt. Der Stoff mit dem geringeren Widerstande wird dann auf Seite I eingeschaltet, und zwar bei *c*, also hinter die von *b* nach Seite II führende Abzweigleitung. Dadurch wird die gesamte benötigte Luftmenge von einem Punkte angesaugt, und es ist so für die nach den beiden Seiten gehenden Luftstromhälften eine vollständige Gleichheit in Temperatur und Feuchtigkeitsgehalt gewährleistet, wie es bereits bei der direkten Bestimmungsmethode der Fall war. Eine Korrektur der gefundenen Feuchtigkeitswerte ist bei der indirekten Bestimmung natürlich nur dann notwendig, wenn die beiden Stoffe einen erheblichen Unterschied in ihrem Widerstande aufweisen.

Bei diesen indirekten Bestimmungsversuchen, die ebenfalls bei künstlichem Licht ausgeführt worden sind, hat sich übrigens gezeigt, dass eine Erwärmung durch die Lichtquelle sich noch auf über 1 m Entfernung hinaus bemerkbar macht, so dass dann für die dem Lichte näher gerückte Seite ein etwas zu hoher Feuchtigkeitswert gefunden wird.

Über den Einfluss der Wellenlänge auf den Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation.

Von

Otto Warburg und Erwin Negelein.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Biologie, Berlin-Dahlem.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 11. 6. 23.)

In einer vorhergehenden Mitteilung[1]) haben wir eine Anordnung beschrieben, nach der der Energieumsatz bei der Kohlensäureassimilation — die pro Kalorie absorbierter Strahlung gewonnene chemische Energie — in einfacher Weise gemessen werden kann. Mit dieser Anordnung sind wir an das in der Überschrift genannte Problem herangegangen und haben den Energieumsatz im Rot, Gelb, Grün und Blau gemessen. Die Spektralgebiete hierbei waren 610 bis 690 $\mu\mu$, 578 $\mu\mu$, 546 $\mu\mu$ und 436 $\mu\mu$.

Auch in einigen anderen Spektralgebieten haben wir Assimilationsversuche angestellt, so im Ultrarot zwischen 800 und 900 $\mu\mu$, im sichtbaren Rot zwischen 700 und 780 $\mu\mu$ und im Ultraviolett bei 366 $\mu\mu$. Im Ultrarot haben wir in keinem Fall eine Zersetzung von Kohlensäure beobachtet, gegenteilige Beobachtungen, die vorliegen, sind, wie wir annehmen müssen, unrichtig. Im langwelligen Rot und im Ultraviolett wird Kohlensäure zersetzt, doch eignen sich diese Gebiete aus verschiedenen Gründen nicht für quantitative Versuche.

Wir behandeln unser Problem in folgenden Abschnitten:

---

[1]) O. Warburg und E. Negelein, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 235 (1922).

I. Die Versuche von Brown und Escombe und von anderen.
II. Die Strahlungsquellen und die Isolierung der vier Spektralbezirke.
III. Die Absorption der Algenfarbstoffe in den vier Spektralbezirken.
IV. Die Anordnung der Versuche.
V. Die Zerstreuung und die Absorption in dem Assimilationstrog.
VI. Die Berechnung der Ausbeute.
VII. Resultate.
VIII. Diskussion der Resultate.
IX. Experimentelle Einzelheiten.

I. Die Versuche von Brown und Escombe und von anderen.

So viele wertvolle Arbeiten auch über die Photochemie der Kohlensäureassimilation existieren, so findet sich unter ihnen doch keine, aus der der Energieumsatz berechnet werden kann. Dies gilt auch von den ausgezeichneten und berühmten Untersuchungen von Brown und Escombe[1]), die Blätter mit Sonnenlicht von gemessener Intensität bestrahlten und die zersetzten Kohlensäuremengen bestimmten. Hierbei gewannen sie etwa 4% der auffallenden Strahlungsenergie als chemische Energie.

Doch kann aus den Versuchen von Brown und Escombe die absorbierte Strahlungsenergie nicht berechnet werden. Bringt man nämlich, wie Brown und Escombe es taten, zwischen Strahlungsquelle und Messinstrument ein Blatt, so lässt sich aus der Schwächung des Lichts die Absorption des Lichts nicht berechnen[2]). Denn das Licht wird bei seinem Durchgang durch das Blatt zerstreut und das aus dem Blatt austretende Licht fällt grösstenteils nicht in das Messinstrument.

Liegt nun auch von älteren Versuchen nichts vor, was über die absolute Grösse des Energieumsatzes Aufschluss gibt, so kann man doch fragen, ob sich aus den Assimilationsversuchen in verschiedenfarbigem Licht — etwa aus den Versuchen von Draper[3]), Pfeffer[3]),

[1]) Proc. Roy. Soc. London, Serie B, **76**, 29 (1905).

[2]) Indem F. Weigert [Zeitschr. f. wiss. Phot. **11**, 381 (1912)] aus den von Brown und Escombe angegebenen Schwächungswerten die Absorption des Lichtes berechnet, kommt er auf einen Ausnützungsfaktor von nahezu 100%, ein Wert, den schon Engelmann [Botan. Zeitung **42**, 81 (1884)] auf Grund seiner mikroskopischen Beobachtungen als wahrscheinlich annahm. Beide Schätzungen jedoch beruhen auf Voraussetzungen, die uns nicht zulässig zu sein scheinen.

[3]) Pfeffer, Handbuch der Pflanzenphysiologie, Band I, Leipzig 1897.

Engelmann[1]), Kniep und Minder[2]), Wurmser[3]) — nicht ein Urteil gewinnen lässt über die Änderung des Energieumsatzes mit der Wellenlänge.

Zerlegt man das Licht einer Strahlungsquelle mit Hilfe von Prismen oder Filtern, so erhält man verschiedenfarbiges Licht von im allgemeinen verschiedenen Intensitäten, die für zwei Spektralbezirke J_1 und J_2 sein mögen. Bestrahlt man ein Objekt mit J_1 und J_2 in parallelem Licht, sieht von der Zerstreuung ab und macht die weitere vereinfachende Annahme, dass die Intensitäten J_1 und J_2 sehr niedrig sind, so ist das Verhältnis der photochemischen Wirkungen W_1 und W_2:

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{J_1 (1 - e^{-\alpha_1 d}) \varphi_1}{J_2 (1 - e^{-\alpha_2 d}) \varphi_2} \tag{1}$$

(α_1 und α_2 Absorptionskoeffizienten, φ_1 und φ_2 Energieumsätze in den Spektralbezirken 1 und 2, d Schichtdicke des Objekts in der Strahlenrichtung).

Das Verhältnis der beobachteten Wirkungen hängt also im allgemeinen von einer Reihe von Grössen ab und nur wenn $J_1 = J_2$ und d gross, so dass $e^{-\alpha d}$ klein gegen 1 ist, wird

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{\varphi_1}{\varphi_2}, \tag{2}$$

das heisst, das Verhältnis der Wirkungen ein Mass für die Energieumsätze in den verschiedenen Spektralbezirken.

Indessen erkennt man bei Durchsicht der vorliegenden Arbeiten leicht, dass die Bedingungen der Gleichung (2) in keinem Fall erfüllt waren. Entweder war weder $J_1 = J_2$, noch d hinreichend gross — wie in den Versuchen von Draper, Pfeffer, Engelmann — oder es war zwar die erste Bedingung erfüllt — wie in den Versuchen von Kniep und Minder — nicht aber die zweite[4]).

Unter diesen Umständen wird es verständlich, dass die „Assimilationskurven" je nach der Strahlungsquelle, der Zerlegungsvorrichtung und der Objektdicke, verschieden aussehen. Und man wird in unseren

[1]) Botan. Zeitung **40**, 419 (1882).

[2]) Zeitschr. f. Botanik **1**, 619 (1909).

[3]) Recherches sur l'Assimilation Chlorophyllienne, J. Hermann, Paris 1921.

[4]) Gegenüber der Arbeit von Wurmser (loc. cit.) treffen diese Bemerkungen nicht zu. Wurmser hat versucht, die photochemische Wirkung verschiedener Farben auf die absorbierte Strahlung zu beziehen, doch ist das Problem, die absorbierte Energie zu messen, von Wurmser noch nicht gelöst worden. — In der Arbeit von Wurmser findet sich, worauf besonders hingewiesen sei, eine ausgezeichnete und sehr vollständige Literaturübersicht über die Photochemie des Assimilationsvorganges.

Zahlen, wenn man sie mit diesen Kurven vergleicht, keinen Widerspruch zu älteren Beobachtungen sehen.

II. Die Strahlungsquellen und die Isolierung der vier Spektralbezirke.

Als Strahlungsquellen benutzten wir eine Quecksilberdampflampe aus Quarz von Heraeus und eine Metallfadenlampe mit Stickstoffüllung, die von den Osramwerken angefertigt wurde[1]).

Die Quecksilberlampe wurde mit 185 Volt 3·5 Ampere betrieben, ihre Strahlung mittels eines Regulierwiderstandes auf 1% konstant gehalten. Aus ihr isolierten wir die gelbe Linie (578 $\mu\mu$), die grüne Linie (546 $\mu\mu$) und eine blaue Linie (436 $\mu\mu$) mit Hilfe von Farblösungen, über deren Bereitung und Prüfung man in Abschnitt IX unter Ziffer 1 näheres findet. Die Prüfung geschah photometrisch und bolometrisch.

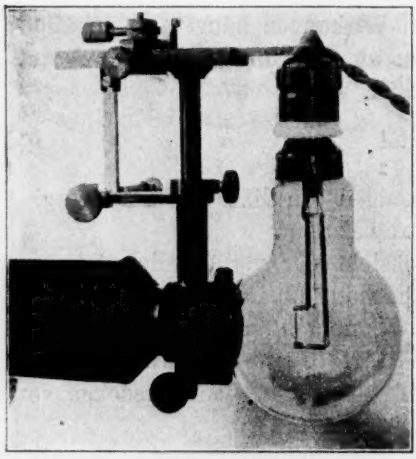


Fig. 1.

Leider gibt es keine Möglichkeit, in ähnlicher Weise Rot hinreichend intensiv und rein zu gewinnen. Zwar kann man aus der Cadmiumamalgamlampe die Linie 644 $\mu\mu$ mittels roter Farbstoffe so isolieren, dass die Strahlung für das Auge fast monochromatisch erscheint, doch erweist sie sich bei spektralbolometrischer Prüfung als erheblich verunreinigt mit langwelligem, nur schwach sichtbarem Rot.

Wir waren so genötigt, uns Rot durch spektrale Zerlegung zu verschaffen. Der von der Firma Leiss, Berlin-Steglitz, angefertigte Monochromator bestand aus zwei Flintglasprismen von 75×75 mm brechender Fläche, in Youngscher Anordnung montiert. Die freie Öffnung der Objektive war 70 mm, ihre Brennweite 245 mm. Die Dispersion $(C - F)$ betrug $3^\circ 25'$.

Selbst mit diesem recht leistungsfähigen Instrument war es zunächst schwierig, Rot in genügender Intensität zu erhalten. Nach vielen Versuchen blieben wir bei der Anordnung Fig. 1 stehen. Der

[1]) Herrn Direktor Dr. May sprechen wir auch hier für sein Entgegenkommen unseren Dank aus.

leuchtende Spiralfaden einer Metallfadenlampe dient als Spalt. Der Faden ist gerade, 1·5 cm lang, der Durchmesser einer Windung 1·5 mm. Ein System von drei Mikrometerschrauben hält die Lampe und ermöglicht es, ihren leuchtenden Faden in der Brennebene der Kollimatorlinse in die richtige Lage zu bringen. Da das Stellwerk der Lampe am Kollimatorrohr befestigt ist, so behält der einmal eingestellte leuchtende Faden seine Lage zur Kollimatorlinse auch bei Erschütterungen des Arbeitstisches bei.

Die Lampe wird mit 15 Volt 8·6 Ampere betrieben, ihre Strahlung mittels eines Regulierwiderstandes auf 1% konstant gehalten. Der benutzte Wellenlängenbezirk reicht von 610 bis 690 $\mu\mu$, bei einer Okularspaltweite von 1·7 mm, der Schwerpunkt liegt bei etwa 660 $\mu\mu$.

III. Die Absorption der Algenfarbstoffe in den vier Spektralbezirken.

Der Absorptionskoeffizient α eines Mediums ist definiert durch die Gleichung

$$-di = \alpha i dx, \tag{1}$$

wo $-di$ die Abnahme der Intensität i auf dem Weg dx bedeutet.

(1) ergibt integriert für den endlichen Weg d, auf dem die Intensität von i_0 bis i sinkt:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{i_0}{i}. \tag{2}$$

Wegen der Zerstreuung ist es nicht möglich, die Absorption der an die Zelle gebundenen Farbstoffe zu messen. Doch kann man die Farbstoffe mit einem passenden Lösungsmittel aus der Zelle extrahieren und die Absorptionskoeffizienten der klaren Farbstofflösung in den verschiedenen Spektralbezirken vergleichen. Unter der Voraussetzung, dass sich das Verhältnis der Absorptionskoeffizienten durch die Extraktion nicht ändert, erhält man so ein Bild von den Absorptionsverhältnissen in der Zelle.

Wir extrahieren die Farbstoffe unseres Versuchsobjektes, der Alge Chlorella, mit Methylalkohol bei Zimmertemperatur und erhalten eine Lösung von Chlorophyll [1] ($C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ und $C_{55}H_{70}O_6N_4Mg$) und den einfacher gebauten gelben Farbstoffen Caroten [1] ($C_{40}H_{56}$) und Xanthophyll [1] ($C_{40}H_{56}O_2$). Wir messen die Absorption mittels des König-Martens schen Spektralphotometers [2] für Schichtdicken von 1 und 2 cm

[1] Willstaetter und Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Berlin 1913.

[2] F. F. Martens und F. Grünbaum, Über eine Neukonstruktion des Königschen Spektralphotometers [Ann. d. Physik, 4. Folge, **12**, 984 (1903)].

und Farbstoffkonzentrationen, die bei Extraktion von 1 ccm Zellen (= 0·2 g Trockensubstanz) mit 1000 ccm Methylalkohol entstehen (Tabelle 1 und Fig. 2).

Tabelle 1.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{i_0}{i} = \frac{1}{d} \ln \frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{\operatorname{tg} \varphi_2}.$$

Mittlere Wellenlänge $\mu\mu$	d cm	Beobachtete Winkel in Graden		α
		φ_1	φ_2	
690	1	40·0	35·8	1·51
670	1	54·1	23·5	1·16
650	1	48·8	27·0	0·807
630	1	43·6	31·6	0·437
610	2	48·4	27·3	0·389
590	2	44·4	30·5	0·253
570	2	41·8	32·7	0·166
550	2	40·1	33·8	0·115
530	2	39·4	34·4	0·092
510	2	39·0	34·0	0·092
490	1	43·8	29·6	0·522
480	1	52·5	24·2	1·06
470	1	58·6	18·8	1·57
436	1	71·5	11·8	2·67
405	1	63·1	17·3	1·84

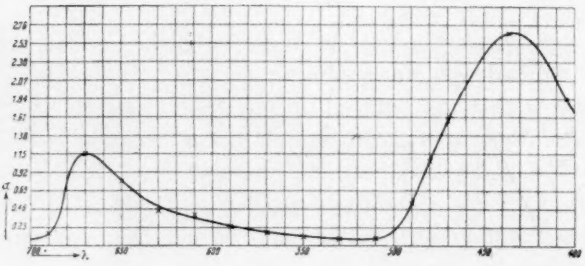


Fig. 2.

Aus Fig. 2 entnehmen wir die Absorptionskoeffizienten in den uns interessierenden Spektralbezirken:

Wellenlänge ($\mu\mu$)	Absorptionskoeffizient
660	1·04
578	0·207
546	0·115
436	2·67

Die Absorptionskoeffizienten in unseren Versuchsbezirken sind also ausserordentlich verschieden. α ist im Grün am kleinsten, im Gelb 1·8 mal so gross, im Rot 9 mal so gross, im Blau 23 mal so gross, als im Grün. —

Wichtig für das Folgende ist weiterhin die Frage, in welchem Masse sich die gelben Farbstoffe an der Absorption beteiligen. Auch hier sind wir auf Messungen an den extrahierten Farbstoffen angewiesen, können also die gestellte Frage wiederum nur unter der Reserve beantworten, dass die Absorptionsverhältnisse durch die Extraktion nicht wesentlich geändert werden.

Die Versuchsanordnung ist einfach und benutzt Willstaetters Methode [1]) zur Trennung der grünen und gelben Farbstoffe. Wir messen zunächst den Absorptionskoeffizienten α_1 eines methylalkoholischen Zellextraktes, nehmen dann aus dem Farbstoffgemisch das Chlorophyll durch Verseifung heraus, bringen die gelben Farbstoffe in Methylalkohol auf ihre Konzentration im Zellextrakt und messen den Absorptionskoeffizienten α_2 der gelben Lösung. $\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$ ist dann der Bruchteil der Strahlung, der in dem Gemisch von den gelben Farbstoffen absorbiert wird.

Wie es scheint, ist dieses Verfahren insofern korrekt, als die grünen und gelben Farbstoffe, in Methylalkohol gelöst, sich in ihrer Absorption gegenseitig nicht beeinflussen. Denn löst man kristallisiertes Chlorophyll (Äthylchlorophyllid) in gleichen Volumina von Methylalkohol oder einer methylalkoholischen Lösung der gelben Farbstoffe, so nimmt der Absorptionskoeffizient in beiden Fällen um den gleichen Betrag zu.

Eine Versuchsreihe ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Die Extraktkonzentration ist die oben angegebene. Die in der ersten Spalte verzeichneten Wellenlängen sind Linien einer Cadmiumamalgamlampe, mit der das König-Martenssche Photometer beleuchtet wurde. In der letzten Spalte stehen die Quotienten $\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$, die im Rot, Gelb und Grün, wo die gelben Farbstoffe nicht absorbieren, Null sind. Im Blaugrün ist der von gelben Farbstoffen absorbierte Anteil — mit etwa 46% — am grössten, im Blau ist er rund 30%.

[1]) Willstaetter und Stoll, loc. cit.

Tabelle 2.

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \frac{\operatorname{tg} \varphi_1}{\operatorname{tg} \varphi_2} .$$

Wellenlänge $\mu\mu$	d cm	Gemisch			Gelbe Farbstoffe			
		Beobachtete Winkel		α_1	Beobachtete Winkel		α_2	$\frac{\alpha_2}{\alpha_1}$ in %
		φ_1	φ_2		φ_1	φ_2		
644	1	36·8	23·7	0·535	Innerhalb der Fehlergrenzen gleich		—	0
578	2	31·5	21·4	0·223			—	0
546	2	27·8	22·9	0·110			—	0
480	1	42·5	17·4	1·06	37·4	25·5	0·472	45
468	1	48·3	14·3	1·48	40·8	23·5	0·690	47
436	1	63·3	7·3	2·73	42·0	21·3	0·840	31
405	1	52·2	10·4	1·94	37·3	23·7	0·550	28

IV. Die Anordnung der Versuche

ist in Fig. 3 abgebildet. Die von der Quecksilberlampe *Hg* ausgehende Strahlung passiert eine Reihe von kreisförmigen Blenden *b*, wird durch die Linse L_1 parallel gemacht, tritt durch die Irisblende I_1, die Farb-

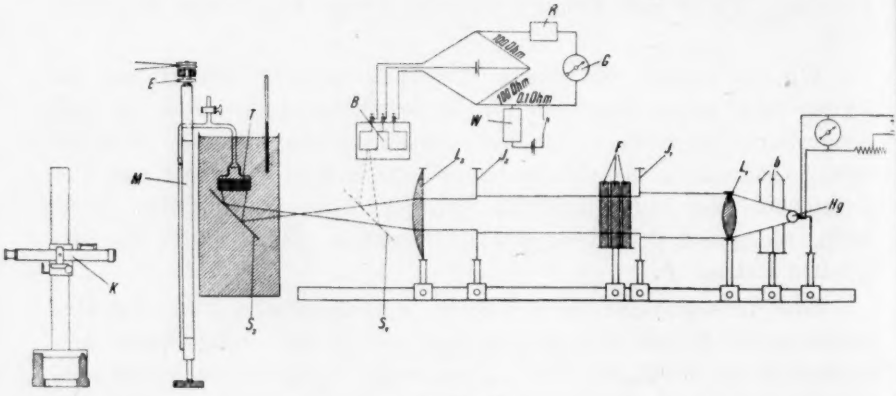


Fig. 3.

tröge *F*, die Irisblende I_2, die Linse L_2 und wird schliesslich durch den Spiegel S_2 in den Assimilationstrog *T* geworfen. Die in dem Trog *T* auftretende Druckänderung wird von dem Barcroftschen Differentialmanometer *M* angezeigt und mittels des Kathetometer-Doppelmikroskops *K* (in der Figur ist nur eine Säule und ein Mikroskop zu sehen) abgelesen. Zwei Beobachter sind zur Ablesung nötig, von denen jeder mit seinem Mikroskop dem Meniskus der Sperrflüssigkeit folgt und

beim Ablesen sein Fadenkreuz mit der Tangente des Meniskus zur Deckung bringt.

Die Bestrahlungszeit beträgt 10 Minuten. Ist sie abgelaufen, so wird der Assimilationstrog durch den Spiegel S_1 verdunkelt, der die Strahlung auf die Platinstreifen des Bolometers B wirft. Die Verdunkelungszeit beträgt 10 Minuten, nämlich 5 Minuten bis zur Ablesung der photochemischen Wirkung und 5 Minuten zur Atmungsmessung. Jeder Wechsel der Versuchsbedingungen — Übergang zu einer anderen Intensität oder Farbe — bedingt eine Änderung der Atmung. Da eine Messung der Assimilation nur möglich ist, wenn die Atmung vor und nach der Bestrahlung gleich ist, so wird nach jedem Übergang vor die Messperiode eine „Vorperiode" gelegt.

Der Wechsel der Spektralbezirke nimmt etwa eine Minute in Anspruch und wird in der Dunkelzeit, während einer Atmungsmessung, vollzogen. Der Wechsel zwischen Gelb, Grün und Blau erfordert lediglich eine Umstellung von Farbtrögen. Der Übergang zu Rot geschieht durch Einschalten eines Planspiegels zwischen die Farbtröge F und die Irisblende I_2, der das Licht der Quecksilberlampe abblendet und das aus dem Okularspalt des in der Figur nicht gezeichneten Monochromators austretende Licht auf S_1 oder S_2 wirft.

Auf dem Weg von der Linse L_2 bis zum Bolometer B wird die Strahlung in anderer Weise — und zwar weniger — geschwächt, als auf dem Weg von der Linse L_2 zum Assimilationstrog T. Indem man bei konstanter Intensität der Strahlungsquelle das Bolometer einmal an Stelle von T und dann, wie in der Figur gezeichnet, montiert und an beiden Stellen die Strahlung misst, erhält man einen für jeden Spektralbezirk verschiedenen Faktor, durch den die bei B gemessenen Werte auf die Stelle T reduziert werden können.

Die Strahlungsmessung geschieht in der früher beschriebenen Weise nach dem Kompensationsverfahren [1]). Die von den Platinstreifen des Bolometers eingenommene Fläche ist 10 qcm, die „nutzbare" Bolometerfläche, innerhalb deren die bestrahlte Fläche liegen muss, etwa 3 qcm. Eine merkliche Vergrösserung der bestrahlten Fläche darf keinen Einfluss auf den Galvanometerausschlag haben, eine Kontrolle, die durch Verschieben der Linse L_2 leicht angestellt werden kann.

Die Assimilationsmessung geschieht in der früher beschriebenen Weise. Zu achten ist auf die Bedingung, dass die Zellsuspension mit den Gasen des Gasraumes in jedem Augenblick nahezu praktisch im

[1]) E. Warburg, G. Leithäuser, E. Hupka und C. Müller, Ann. d. Physik, 4. Folge, **40**, 609 (1913).

Absorptionsgleichgewicht ist, dass also die Schüttelgeschwindigkeit ausreicht. Ist dies der Fall, so hat eine Vergrösserung der Schüttelgeschwindigkeit keinen Einfluss auf die Ausschläge am Manometer — eine notwendige und leicht auszuführende Kontrolle.

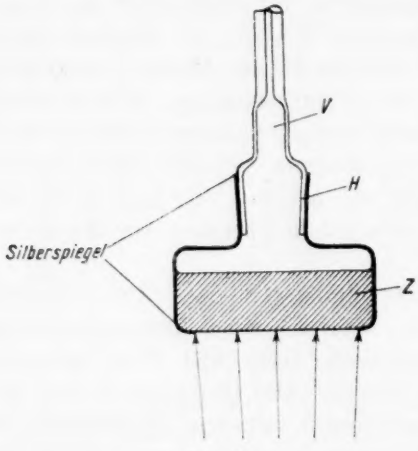


Fig. 4.

Die Form des Assimilationstroges zeigt Fig. 4. Die Grundfläche des Troges ist 23 qcm, die bestrahlte Fläche etwa 17 qcm, die Höhe der Zellsuspension Z bei ruhendem Trog 1·6 cm, bei bewegtem Trog an keiner Stelle kleiner als 1 cm. Die Seitenwände sind aussen versilbert und zum Schutz des Silberspiegels verkupfert. Praktisch wichtig ist die veränderte Form des Helms H, der durch Vermittlung eines verjüngten Zwischenstückes V in die Manometerkapillare übergeht. Das Zwischenstück verhindert, dass die beim Schütteln hochspritzenden Flüssigkeitstropfen die Kapillare erreichen, was eine Unterbrechung des Versuches bedeuten würde.

V. Die Zerstreuung und die Absorption in dem Assimilationstrog.

Die in den Assimilationstrog eintretende Strahlung wird zum Teil von der farblosen Zwischenflüssigkeit durchgelassen, zum Teil, sofern sie auf Zellen trifft, absorbiert oder zerstreut. Das durchgelassene und zerstreute Licht wird zum Teil von dem Silberspiegel der Trogwände in die Zellsuspension zurückgeworfen, der Rest verlässt den Trog durch den Helm und den Boden und ist bei der Berechnung von dem eingestrahlten Licht abzuziehen.

Das Licht, das durch den Boden des Assimilationstroges wieder austritt, kann in einfacher Weise, nach einer in der Photometrie gebräuchlichen Methode, gemessen werden. Wir füllen den Trog, wie zum Assimilationsversuch, mit Zellsuspension, bedecken den Boden zur Hälfte mit einem durch Magnesiumoxyd geweissten Blechstreifen und bestrahlen beide Hälften mit parallelem Licht gleicher Intensität. Betrachten wir den Boden des Troges von der Seite, so erscheint das mit Magnesiumoxyd bedeckte Feld hell, das andere Feld dunkel.

Nimmt man an — was erlaubt ist — dass das Magnesiumoxyd alles auffallende Licht zerstreut, so ergibt das Helligkeitsverhältnis beider Felder den gesuchten Zerstreuungsverlust.

Um dieses Verhältnis zu bestimmen, verdunkeln wir durch Rauchgläser, die in geeigneter Weise in den Strahlengang eingeschaltet werden, das helle Feld so weit, dass es dem dunkeln gleich erscheint. Ist die Durchlässigkeit der hierzu erforderlichen Rauchglaskombination β — β wird bolometrisch gemessen — so ist β der Bruchteil der Strahlung, der als zerstreutes Licht durch den Boden des Assimilationstroges wieder austritt.

β hängt ab sowohl von der Dichte der Zellsuspension, als auch von der Farbe des eingestrahlten Lichtes, und zwar ist der Zerstreuungsverlust grösser für Wellenlängen, die schwach absorbiert werden, als für Wellenlängen, die stark absorbiert werden. Denn je stärker die Absorption, um so weniger Zellen werden auf dem Absorptionsweg getroffen.

Wir wählen für die Zerstreuungsmessungen die Zelldichte der Assimilationsversuche — 2 ccm Zellen (= 0·4 g Trockensubstanz) : 100 ccm — und finden:

Für die Wellenlängen ($\mu\mu$)	β
610—690	kleiner als 0·005
578	„ „ 0·005
546	0·005
436	kleiner als 0·005

Im Rot, Gelb und Blau ist β so klein, dass wir nur eine obere Grenze angeben können, im Grün, dem Gebiet der schwächsten Absorption, ist β etwa 0·5%, also auch hier für unsere Rechnungen zu vernachlässigen.

Schwieriger ist die Messung der Strahlung, die aus dem Helm des Assimilationstroges austritt. Um sie zu umgehen, arbeiten wir mit vollständiger Absorption, das heisst, wir füllen eine so dichte Zellsuspension in den Trog ein, dass die durch den Helm austretende Strahlung zu vernachlässigen ist. Ob dies tatsächlich der Fall ist, muss für jede Anordnung geprüft werden, und zwar verfahren wir in folgender Weise:

Wir messen die photochemische Wirkung einer bestimmten Menge eingestrahlter Energie bei zwei verschiedenen Zelldichten 1 und 2, von denen 2 doppelt so gross ist wie 1. Ist die Absorption bei der Zell-

dichte 1 vollständig, so ist die photochemische Wirkung bei 1 und 2 gleich, die Ausschläge sind unabhängig von den Zelldichten.

Indessen genügt diese Kontrolle nicht. Ist die Absorption unvollständig, so wird zwar eine Vermehrung der Zelldichte im allgemeinen einen Anstieg der Wirkung zur Folge haben, immer dann, wenn die angewandte Strahlung monochromatisch ist. Hat man es jedoch mit einem Gemisch von Wellenlängen zu tun, so kann ein Teil, der stark absorbiert wird, bei beiden Zelldichten vollständig absorbiert werden, ein anderer Teil, der schwach absorbiert wird, bei beiden Zelldichten fast vollständig durchgehen. Die Wirkung wird also bei einer Vermehrung der Zelldichte — trotz unvollständiger Absorption — nicht steigen. Dieser Fall war realisiert bei unseren Vorversuchen im Rot. Der angewandte Spektralbezirk reichte von 660 bis 710 $\mu\mu$ und enthielt neben Wellenlängen, die sehr stark absorbiert werden, 660 bis 690 $\mu\mu$, solche, die sehr schwach absorbiert werden, 690 bis 710 $\mu\mu$. Trotz der Kontrolle mit verschiedenen Zelldichten war die Absorption, wie wir durch die nachstehende zweite Kontrolle feststellen konnten, unvollständig, und die Ausbeute im Rot wurde zu klein berechnet. Unsere Bemerkung, das Maximum der Wirkung scheine im Gelb zu liegen [1]), ist auf Grund dieses, nunmehr aufgeklärten Irrtums entstanden.

Was die zweite Kontrolle [2]) betrifft, so messen wir die Absorption des methylalkoholischen Zellextraktes in den vier Versuchsspektralbezirken bolometrisch. Die Extraktkonzentration wählen wir hierbei der Versuchszelldichte entsprechend, das heisst, wir extrahieren 2 ccm Zellen (= 0·4 g Trockensubstanz) mit 100 ccm Methylalkohol, so dass auf 1 Volumen Extrakt dieselbe Menge Farbstoff kommt, wie auf 1 Volumen Zellsuspension beim Versuch. Die Schichtdicke wählen wir

---

[1]) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 246 (1922), wo der zweite Absatz des Abschnittes VIII als falsch zu streichen ist.

[2]) Gegen die zweite Kontrolle kann eingewendet werden, dass die Absorptionsverhältnisse der Farbstoffe sich durch die Extraktion ändern. Dieser Einwand ist an sich richtig, aber nicht sehr schwerwiegend. Der wesentlichste Unterschied zwischen den Absorptionsspektren der Zelle und des Extrakts betrifft die rote Chlorophyllbande, die weiter in das langwellige Gebiet hineinragt, wenn das Chlorophyll in der Zelle gebunden, als wenn es in Methylalkohol gelöst ist. Nun ist das von dem Extrakt in unserem roten Spektralbezirk durchgelassene Licht im wesentlichen der langwelligste Teil des Bezirks. Sind die Farbstoffe an die Zelle gebunden, so ist die Absorption gerade in diesem Gebiet stärker; oder: absorbieren die Farbstoffe, in Methylalkohol gelöst, bei 610 bis 690 $\mu\mu$ vollständig, so absorbieren sie, an die Zelle gebunden, a fortiori vollständig.

entsprechend dem tiefsten Stand der Zellsuspension im bewegten Trog, das heisst, gleich 1 cm, bringen also eine 1 cm tiefe, mit Extrakt gefüllte Küvette in den Strahlengang zwischen die Farbtröge F und die Linse L_2 (Fig. 3). Dabei beobachten wir folgendes:

Wellenlänge $\mu\mu$	Galvanometerausschläge (Skalenteile)		Durchlässigkeit in %
	Küvette mit reinem Methylalkohol	Küvette mit Extrakt	
610—690	32	1	3
578	30	1	3
546	32	3	10
436	21	kleiner als 0·2	kleiner als 1

Viel geringer wird die Durchlässigkeit einer Zellsuspension gleicher Tiefe und Farbstoffdichte sein, weil das Licht die Zellsuspension nicht geradlinig, sondern im Zickzack durchsetzt, der Absorptionsweg mithin ein mehrfaches von 1 cm ist. Auch ist zu bedenken, dass der Silberspiegel der Trogwände einen Teil des durchgelassenen Lichtes wieder in die Suspension zurückwirft.

Auf Grund dieser Überlegungen und der obenstehenden Zahlen wird man die Durchlässigkeit im Rot, Gelb und Blau vernachlässigen können, im Grün mit einigen Prozenten jedenfalls nicht zu niedrig schätzen.

VI. Die Berechnung der Ausbeute.

Die Grössen, deren wir zur Berechnung der Ausbeute bedürfen, sind die absorbierte Strahlungsenergie E und die photochemische Wirkung W. Die Grössen, die wir nach dem vorhergehenden messen, sind der Widerstand ω im Kompensationskreis der Bolometerschaltung und die Niveauänderung ΔH der Manometerschenkel. Das Folgende erläutert die Berechnung von E aus ω und von W aus ΔH.

Berechnung von E aus ω.

Wir eichen das Bolometer, indem wir vor die Platinstreifen des Bolometers eine Blende von 2·75 qcm bringen und die Hefnerlampe 1 m von der Blende entfernt aufstellen. Zwischen Hefnerlampe und Bolometer stehen die drei Gerlachschen Blenden.

Nach Gerlach[1]) strahlt die Hefnerlampe pro Sekunde auf 1 qcm

[1]) Physik. Zeitschr. **14**, 577 (1903).

einer 1 m entfernten Fläche $22{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ cal., mithin auf die Platinstreifen unseres Bolometers bei der Eichung $2{\cdot}75 \cdot 22{\cdot}6 \cdot 10^{-6}$ cal. Hierbei finden wir den Kompensationswiderstand, der das Galvanometer in die Nullstellung zurückbringt, gleich 11400 Ohm, bei einer Temperatur von 15° und den Akkumulatorenspannungen von 2·01 Volt.

Daraus ergibt sich die pro Sekunde auf die Streifen fallende Energie, wenn der Kompensationswiderstand ω gefunden wird:

$$e = 2{\cdot}75 \cdot 22{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \frac{11400}{\omega},$$

wenn die Temperatur des Arbeitsraumes und die Akkumulatorenspannungen die gleichen sind, wie bei der Eichung.

Beim Versuch sind die Platinstreifen des Bolometers durch ein Quarzfenster geschützt. Das Bolometer befindet sich an der Stelle des Assimilationstroges T, das Thermostatenwasser reicht bis nahe an das Quarzfenster heran, ohne dasselbe zu berühren. Der bei Bestrahlung zur Kompensation erforderliche Widerstand, auf die Eichungsbedingungen reduziert, sei ω. Dann ist die pro Sekunde in den Assimilationstrog eingestrahlte Energie

$$e_{\text{corr.}} = 1{\cdot}1 \cdot 2{\cdot}75 \cdot 22{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \frac{11400}{\omega},$$

die in den Assimilationstrog eingestrahlte Energie also 1·1 mal so gross, als die auf die Platinstreifen des Bolometers fallende Energie. (Der Korrektionsfaktor 1·1 entsteht durch Berücksichtigung der verschiedenen Reflexionen, die die Strahlung auf dem Weg zu den Bolometerstreifen einerseits, zum Assimilationstrog andererseits erleidet, worüber man näheres in unserer früheren Arbeit [1]) findet. Über die Reduktion von ω auf die Eichungsbedingungen vgl. Abschnitt IX, Ziffer 2 dieser Arbeit.)

Ist die Bestrahlungszeit t Sekunden, so werden $e \cdot t$ cal. in den Trog eingestrahlt, ebenso gross ist die absorbierte Energie, die nach Abschnitt V der eingestrahlten gleichgesetzt werden darf. Wir erhalten so die gesuchte Grösse E, die in der Bestrahlungszeit absorbierte Energie

$$E = 1{\cdot}1 \cdot 2{\cdot}75 \cdot 22{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \frac{11400}{\omega} \cdot t \text{ [cal.]}.$$

Bei einer Bestrahlungszeit von 600 Sekunden war E in der Mehrzahl unserer Versuche 0·2 bis 0·4. Im Mittel 0·3 cal. also trafen in 600 Sekunden den Boden des Assimilationstroges auf einer Fläche von

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 256 (1922).

17 qcm, woraus die mittlere Intensität der Strahlung an der Eintrittsstelle

$$i_0 = \frac{0{\cdot}3}{600 \cdot 17} = 3 \cdot 10^{-5} \left[\frac{\text{cal.}}{\text{qcm} \times \text{Sek.}}\right]$$

gefunden wird.

Was die Genauigkeit bei der Messung von E anbetrifft, so wird ω und damit auch E mit einem Fehler von etwa 1% erhalten.

Berechnung von W aus ΔH.

Aus den Abmessungen des Differentialmanometers und des Assimilationstroges (Abschnitt IX, Ziffer 3 dieser Arbeit) wird die Gefässkonstante K berechnet. K bedeutet die Kubikmillimeter entwickelten Sauerstoffs, die durch eine Niveauänderung von 1 mm angezeigt werden und war in allen Versuchen **2·34**. Beträgt also die Niveauänderung in der Bestrahlungszeit ΔH mm, so ist

$$W[\text{cmm}] = \Delta H \cdot K.$$

Aus W[cmm] erhält man W[Mole] oder W[cal.] durch die Beziehungen

$W[\text{Mole}] = 4{\cdot}48 \cdot 10^{-8} \cdot W[\text{cmm}]$ und $W[\text{cal.}] = 5{\cdot}03 \cdot 10^{-3} \cdot W[\text{cmm}]$.

Der Umrechnung in cal. liegt die Annahme zugrunde, dass die Energiegleichung der Kohlensäureassimilation lautet:

$$6\{CO_2\} + 6\,(H_2O) = [C_6H_{12}O_6] + 6\{O_2\} - 674000 \text{ cal.}$$

Der Fehler bei der Messung von ΔH beträgt 2 bis 5%. W[cmm] und W[Mole] werden also mit einer Genauigkeit von 2 bis 5% erhalten. Weniger sicher ist der Wert von W[cal.], da bei seiner Berechnung die Gültigkeit der Assimilationsgleichung vorausgesetzt wird.

Berechnung der Ausbeute.

Das Verhältnis $\frac{W}{E}$ — die von einer Kalorie absorbierter Strahlung hervorgebrachte chemische Wirkung — das wir nach E. Warburg[1]) als φ bezeichnen, hängt bei der Kohlensäureassimilation von der Intensität der angewandten Strahlung ab. φ wird mit wachsender Intensität kleiner und nähert sich mit sinkender Intensität einem Grenzwert φ_0, den wir als die „Ausbeute“ bei der Kohlensäureassimilation bezeichnen.

[1]) Quantentheoretische Grundlagen der Photochemie, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 54 (1920).

Um φ_0 zu finden, haben wir früher zwei φ-Werte bei zwei Intensitäten gemessen und dann φ_0 durch Extrapolation auf die Intensität Null berechnet. Da jedoch der Verlauf der φ-Kurve unbekannt ist, so haben wir die Berechnung der Ausbeute durch Extrapolation aufgegeben. Wir messen φ nunmehr bei möglichst niedrigen Intensitäten. Ändert sich φ in dem Gebiet, in dem wir messen, mit der Intensität nicht erheblich, so betrachten wir den bei der niedrigsten Intensität gemessenen Wert als die Ausbeute φ_0.

Wir finden so die Ausbeute niedriger, als sie vielleicht ist, und niedriger, als sie in der früheren Arbeit durch Extrapolation berechnet wurde. Dem Mittelwert von 70%, der früher durch Berechnung erhalten wurde, steht jetzt — im Rot — ein gemessener Mittelwert von 59% und ein gemessener Höchstwert von 63·5% gegenüber.

VII. Resultate.

Da die Ausbeute einer Algenkultur verschieden gefunden wird je nach den Bedingungen, unter denen die Kultur entstanden ist — worüber in unserer früheren Arbeit ausführlich berichtet ist — so sollten für vergleichende Versuche möglichst gleichartig gezüchtete Zellen verwendet werden.

Den Chlorellastamm, mit dem wir arbeiten, züchten wir seit $4\frac{1}{2}$ Jahren im Laboratorium. Kulturen, die hohe Ausbeuten geben, entstehen, wenn man hellgezüchtete Zellen einige Zeit bei niedriger Lichtstärke weiterwachsen lässt. Nur derartige Zellen haben wir für unsere Messungen benutzt, von denen wir eine vollständige zwischen dem 1. 3. und 23. 4. dieses Jahres beobachtete Reihe in den Tabellen 3 bis 6 wiedergeben. Wie weit es uns gelungen ist, unser Material gleichartig zu züchten, ergibt sich am besten durch Vergleich der in einem bestimmten Spektralbezirk gefundenen Ausbeuten.

Die Versuchsreihe ergibt folgende Mittelwerte für φ_0:

Wellenlänge $\mu\mu$	$\varphi_0 \left[\frac{\text{cm}}{\text{cal.}}\right]$
660	117
578	106
436	67

das heisst, die Ausbeute nimmt mit sinkender Wellenlänge ab. Der Wert von 88 für φ_0 im Grün ordnet sich in diese Regel ein, selbst wenn wir in diesem Spektralbezirk mit einer Unsicherheit von 10%,

Tabelle 3.

Rot. $\lambda = 610$ bis 690 $\mu\mu$. Schwerpunkt etwa 660 $\mu\mu$.

Nr.	Datum	ω Ohm	E cal.	ΔH mm	W cmm	φ_0 cmm/cal.	φ_0 cal./cal. · 100
1	1. 3.	2350	0·204	10·25	24·2	118	59·8
2	6. 3.	2690	0·179	8·59	20·2	113	57·1
3	7. 3.	1320	0·364	17·66	41·4	114	57·2
4	9. 3.	2300	0·208	10·30	24·2	116	58·2
5	16. 4.	2620	0·184	9·35	21·9	120	60·0
6	17. 4.	2490	0·193	10·36	24·3	126	63·5
7	18. 4.	2470	0·194	9·35	21·9	113	57·0
8	19. 4.	1260	0·382	18·26	43·0	113	57·0
9	23. 4.	2600	0·184	9·25	21·7	118	59·4
				Mittelwert von φ_0:		**116·8**	**59**

Tabelle 4.

Gelb. $\lambda = 578$ $\mu\mu$.

Nr.	Datum	ω Ohm	E cal.	ΔH mm	W cmm	φ_0 cmm/cal.	φ_0 cal./cal. · 100
1	12. 3.	1030	0·466	20·4	47·6	102	51·6
2	14. 3.	1960	0·245	10·7	25·1	102	51·6
3	15. 3.	1960	0·245	10·91	25·6	104	52·6
4	20. 3.	1080	0·444	19·66	46·2	104	52·6
5	22. 3.	1120	0·430	19·2	45·0	104	52·8
6	23. 3.	570	0·843	36·45	85·8	102	51·3
7	31. 3.	1280	0·376	16·06	37·7	100	50·3
8	5. 4.	1080	0·444	20·76	48·8	110	55·4
9	6. 4.	1100	0·436	19·30	45·5	104	52·5
10	7. 4.	1085	0·440	21·66	50·8	116	58·2
11	9. 4.	1100	0·435	19·85	46·7	107	54·1
12	10. 4.	1100	0·436	19·66	46·2	106	53·2
13	11. 4.	1120	0·429	20·30	47·5	111	55·9
14	12. 4.	2080	0·232	12·01	28·0	121	61·0
15	17. 4.	2080	0·232	10·31	24·2	104	52·7
16	18. 4.	1180	0·407	17·65	41·5	102	51·4
17	19. 4.	1160	0·414	18·70	43·8	106	53·2
18	23. 4.	1220	0·393	17·51	41·0	104	52·7
				Mittelwert von φ_0:		**106**	**53·5**

Tabelle 5.

Grün. $\lambda = 546$ $\mu\mu$.

Nr.	Datum	ω Ohm	E cal.	ΔH mm	W cmm	φ_0 cmm/cal.	φ_0 cal./cal. · 100
1	31. 3.	1160	0·414	15·55	36·5	88·3	44·4

Tabelle 6.

Blau. $\lambda = 436\ \mu\mu$.

Nr.	Datum	ω Ohm	E cal	ΔH mm	W cmm	$\frac{\varphi_0}{\text{cal.}}$ cmm	$\frac{\varphi_0}{\text{cal.}} \cdot 100$
1	12. 3.	1620	0·296	8·65	20·3	68·7	34·5
2	14. 3.	1720	0·280	7·56	17·8	63·8	32·2
3	15. 3.	1720	0·280	8·39	19·7	70·3	35·4
4	17. 3.	1500	0·320	7·81	18·4	57·5	29·0
5	20. 3.	1790	0·269	7·91	18·6	69·0	34·8
6	22. 3.	1540	0·312	9·05	21·2	68·0	34·3
7	5. 4.	3430	0·140	3·90	9·15	65·3	32·9
8	6. 4.	1580	0·304	9·41	22·1	72·8	36·6
9	11. 4.	1620	0·296	8·65	20·3	68·9	34·6
10	12. 4.	1620	0·296	8·30	19·4	65·7	33·0
				Mittelwert von φ_0:		**67·0**	**33·8**

die nach Abschnitt V zu hoch geschätzt ist, rechnen. Weil wir jedoch der vollständigen Absorption im Grün nicht sicher sind, haben wir uns hier mit einem, mehr orientierenden Versuch begnügt.

Die Ausbeuten im Rot und Blau liegen weit auseinander. φ_0 im Rot ist in jedem Fall grösser als im Blau, welche der verschiedenen Einzelversuche wir auch vergleichen. Denn der niedrigste Wert im Rot ist 113, der höchste Wert im Blau 73.

Anders fällt ein Vergleich der Einzelversuche im Rot und Gelb aus. Der höchste Wert im Gelb ist 121, also grösser, als der niedrigste Wert im Rot, 113. Hier gibt der Vergleich von Einzelversuchen unter Umständen ein falsches Bild.

Von den individuellen und unvermeidbaren Unterschieden der Kulturen machen wir uns frei, wenn wir Ausbeuten, die für ein und dieselbe Kultur gemessen sind, vergleichen. Versuche, die dieser Bedingung genügen, befinden sich unter den oben mitgeteilten. Wir haben sie aus den Tabellen 3 bis 6 ausgezogen und in den Tabellen 7 und 8 zusammengestellt.

Um das Verhältnis der Ausbeuten in den verschiedenen Spektralbezirken, die Quotienten $\frac{\varphi_{660}}{\varphi_{578}}$ und $\frac{\varphi_{578}}{\varphi_{436}}$ zu berechnen, benutzt man entweder die Tabellen 3 bis 6 und dividiert die Mittelwerte von φ durcheinander, oder man bedient sich, was sachgemässer ist, der Tabellen 7 und 8 und bildet die Mittelwerte der aus den Einzelversuchen berechneten Quotienten. Man erhält so:

Quotient	Durch Division der mittleren Ausbeuten nach Tab. 3 bis 6	Mittelwerte der Quotienten nach Tab. 7 und 8
$\frac{\varphi_{660}}{\varphi_{578}}$	1·10	**1·13**
$\frac{\varphi_{578}}{\varphi_{436}}$	1·58	**1·55**

Tabelle 7.
Vergleich von Gelb und Blau.

Datum	Wellenlänge $\mu\mu$	E cal.	W cmm	φ_0 $\frac{\text{cmm}}{\text{cal.}}$	$\frac{\varphi_{578}}{\varphi_{436}}$
12. 3.	578 436	0·466 0·296	47·6 20·3	102 68·8	1·49
14. 3.	578 436	0·245 0·279	25·1 17·8	102 63·8	1·60
15. 3.	578 436	0·245 0·280	25·6 19·7	104 70·3	1·48
20. 3.	578 436	0·444 0·269	46·2 18·6	104 69·0	1·51
5. 4.	578 436	0·444 0·140	48·8 9·15	110 65·3	1·68
6. 4.	578 436	0·437 0·304	47·4 22·1	108 72·8	1·49
11. 4.	578 436	0·429 0·296	47·5 20·3	111 68·8	1·62
				Mittel:	**1·55**

Tabelle 8.
Vergleich von Rot und Gelb.

Datum	Wellenlänge $\mu\mu$	E cal.	W cmm	φ_0 $\frac{\text{cmm}}{\text{cal.}}$	$\frac{\varphi_{660}}{\varphi_{578}}$
17. 4.	660 578	0·193 0·232	24·3 24·2	126 104	1·21
18. 4.	660 578	0·194 0·407	21·9 41·5	113 102	1·09
19. 4.	660 578	0·382 0·414	43·0 43·8	113 106	1·07
23. 4.	660 578	0·184 0·393	21·7 41·0	118 104	1·13
				Mittel:	**1·13**

VIII. Diskussion der Resultate.

Das Resultat unserer Versuche ist, dass die Ausbeute bei der Kohlensäureassimilation mit abnehmender Wellenlänge — in der Richtung von Rot nach Blau — abnimmt. Irgend eine Beziehung zu den Absorptionsbanden ist nicht zu erkennen, die Ausbeute im Rot, einem Gebiet starker Absorption, ist grösser als im Grün, einem Gebiet sehr schwacher Absorption, und im Grün grösser als im Blau, dem Gebiet stärkster Absorption. —

Bekanntlich sieht die Quantentheorie eine Abnahme der photochemischen Ausbeute mit abnehmender Wellenlänge voraus (Photochemisches Äquivalentgesetz von Einstein) und hat Emil Warburg diese Abnahme in dem von der Theorie verlangten Masse bei der Photolyse der Brom- und Jodwasserstoffsäure gefunden[1]). Es liegt nahe, den Gang der Ausbeute mit der Wellenlänge auch in unserem Fall durch die Quantentheorie zu erklären.

Da ein Quantum in keinem unserer Spektralbezirke ausreicht, um ein Molekül Kohlensäure zu zerlegen, so ist der Ansatz

$$n = \frac{Q}{h\nu}$$

von vornherein auszuschliessen, wenn wir unter n die Zahl der zerlegten Kohlensäuremoleküle, unter Q die absorbierte Strahlungsenergie verstehen. Wohl aber wäre möglich

$$n = k\,\frac{Q}{h\nu} \qquad (1)$$

(k ein Proportionalitätsfaktor), ein Ansatz der besagt: die Zahl der zerlegten Kohlensäuremoleküle ist proportional der Zahl der absorbierten Quanten, und der die Annahme einschliesst, dass jedes absorbierte Quantum dieselbe chemische Wirkung hervorbringt.

Aus (1) folgt für zwei verschiedene Spektralbezirke 1 und 2

$$\frac{\varphi_1}{\varphi_2} = \frac{\lambda_1}{\lambda_2}$$

eine Beziehung, die für Rot und Gelb nahezu erfüllt ist. Denn wir finden

$$\frac{\varphi_{660}}{\varphi_{578}} = 1{\cdot}13, \quad \text{während} \quad \frac{660}{578} = 1{\cdot}14.$$

---

[1]) E. Warburg, Quantentheoretische Grundlagen der Photochemie [Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 54 (1920)].

Dagegen ist die Ausbeute im Blau kleiner, als Gleichung (1) voraussieht, denn wir finden

$$\frac{\varphi_{578}}{\varphi_{436}} = 1{\cdot}55, \quad \text{während} \quad \frac{578}{436} = 1{\cdot}32.$$

Die Abweichung im Blau, die nicht sehr erheblich, aber doch weit ausserhalb der Fehlergrenzen ist, erklären wir folgendermassen: Im Rot und Gelb absorbiert nur das Chlorophyll, im Blau absorbieren neben dem Chlorophyll auch die gelben Farbstoffe. Man kann nun zwar annehmen, dass die Primärvorgänge im Rot und Gelb dieselben sind, aber es ist sicher, dass die Primärvorgänge im Blau zum Teil andere sind, als im Rot und Gelb.

In diesem Zusammenhang wäre daran zu denken, für Q in Gleichung (1) an Stelle der gesamten nur die vom Chlorophyll absorbierte Energie einzusetzen. Für Rot und Gelb ändert sich dann nichts. Im Blau jedoch beträgt nach Abschnitt III die vom Chlorophyll absorbierte Energie nur etwa 70% der gesamten absorbierten Energie, durch die Umrechnung wird also die im Blau zu klein gefundene Ausbeute grösser, aber nunmehr im Sinne der Quantenbeziehung zu gross, so dass diese Art zu rechnen keine einfacheren Verhältnisse ergibt. Offenbar ist auch die von den gelben Farbstoffen absorbierte Energie photochemisch wirksam, aber mit schlechterer Ausbeute, als die von dem Chlorophyll absorbierte Energie. —

Es bleibt noch die Berechnung des Faktors k der Gleichung (1). k bedeutet die Zahl der Kohlensäuremoleküle, die von einem Quantum zerlegt werden, oder $\frac{1}{k}$ die Zahl der Quanten, die zur Zerlegung eines Kohlensäuremoleküls erforderlich sind.

Zur Berechnung von k dividieren wir beide Seiten der Gleichung (1) durch die Avogadrosche Zahl N_0 und erhalten

$$\frac{n}{N_0} = k \frac{Q}{h\nu N_0}$$

woraus

$$k = \varphi_0 \cdot h\nu \cdot N_0, \quad \varphi_0 \text{ in Molen/cal. ausgedrückt.} \qquad (2)$$

Setzen wir in Gleichung (2) die Mittelwerte von φ_0 in Molen/cal. ein, so finden wir

Wellenlänge $\mu\mu$	$\varphi_0 \left[\frac{\text{Mole}}{\text{cal.}}\right]$	$N_0 h\nu$ [cal.]	k	$\frac{1}{k}$
660	$5{\cdot}25 \cdot 10^{-6}$	43000	0·226	**4·4**
578	$4{\cdot}75 \cdot 10^{-6}$	49200	0·234	**4·3**
436	$3{\cdot}01 \cdot 10^{-6}$	65100	0·196	**5·1**

Setzen wir in Gleichung (2) die Höchstwerte von φ_0 in Molen/cal. ein, so finden wir

Wellenlänge $\mu\mu$	$\varphi_0 \left[\frac{\text{Mole}}{\text{cal.}}\right]$	$N_0 h\nu$ [cal.]	k	$\frac{1}{k}$
660	$5{\cdot}67 \cdot 10^{-5}$	43000	0·244	**4·1**
578	$5{\cdot}42 \cdot 10^{-5}$	49200	0·267	**3·8**
436	$3{\cdot}26 \cdot 10^{-5}$	65100	0·213	**4·7**

Man sieht aus der letzten Spalte der Tabellen, dass im Rot und Gelb etwa vier Quanten, im Blau etwa fünf Quanten zur Zerlegung eines Kohlensäuremoleküls erforderlich waren. Ob nun die Reduktion eines Kohlensäuremoleküls durch weniger als vier Quanten nicht möglich ist, oder ob man bei Verbesserung der Züchtungsmethoden auf noch höhere Ausbeuten, das heisst kleinere Werte von $\frac{1}{k}$ kommen wird, ist eine Frage, deren Beantwortung wir der Zukunft überlassen müssen.

Anmerkung. Lösungen von Chlorophyll fluoreszieren, wenn man sie mit Licht der grünen, der gelben oder der blauen Quecksilberlinie bestrahlt, eine Eigenschaft, die nach K. Stern[1]) auch dem in der Zelle gebundenen Chlorophyll zukommt. Es wird also bei der Bestrahlung von Zellen mit gelb, grün oder blau immer ein Teil der absorbierten Energie in Fluoreszenzlicht umgewandelt. Welchen Einfluss wird diese Umwandlung auf die Ausbeute haben?

Das Fluoreszenzlicht in den drei genannten Farben ist rot und gibt bei spektraler Zerlegung zwei kontinuierliche Streifen von 630—650 $\mu\mu$ und von 660—690 $\mu\mu$. Diese Streifen liegen in der roten Absorptionsbande des Chlorophylls. Das Fluoreszenzlicht ist also Licht, das von der Zelle stark absorbiert wird und das eine höhere Ausbeute gibt, als das erregende Licht. Deshalb wird eine Verwandlung von Gelb, Grün oder Blau in Fluoreszenzlicht — über deren Umfang wir gar nichts aussagen können — die Ausbeute erhöhen, das heisst, dem Abfall der Ausbeute von Rot nach Blau hin entgegenwirken.

IX. Experimentelle Einzelheiten.

1. Die Farbfilter für die Quecksilberlampe.

Die Strahlung der Quecksilberlampe, die aus der Linse L_1 der Fig. 3 austritt, enthält an Spektralgebieten erheblicher Intensität:

Die ultraviolette Linie 366 $\mu\mu$.
Zwei blaue Linien 405 und **436** $\mu\mu$.
Die grüne Linie **546** $\mu\mu$.

[1]) Ber. d. d. bot. Ges. **38**, 28 (1920).

Die gelbe Linie **578** $\mu\mu$.
Eine grosse Anzahl roter Linien zwischen 600 und 700 $\mu\mu$.
Ultrarot.

Aus diesem Gemisch waren die fett gedruckten Bezirke zu isolieren, die nach den Messungen E. Ladenburgs[1]) mit annähernd gleicher Intensität von der Quecksilberlampe ausgestrahlt werden.

Zunächst kann man das kurzwellige Ende — die Linien 366 und 405 — durch Chinin, das langwellige Ende — Ultrarot und einen Teil des sichtbaren Rot — durch Wasser und Kupfersulfatlösung fortnehmen. Wir benutzen eine Lösung von 2 g Chinin in 100 ccm norm. Salzsäure in 1 cm tiefer Schicht, die das Ultraviolett vollständig und die Linie 405 zu 99·7 % absorbiert, während sie die Linie 436 zu 99 % durchlässt. Die Wasserschicht, die die Strahlung auf dem Weg bis zum Trog T der Fig. 3 durchsetzt, ist 20 cm und genügt zur Absorption des langwelligen Ultrarot. Die Kupfersulfatlösung enthält 6 g Kupfersulfat ($CuSO_4\,5\,H_2O$) in 100 ccm Wasser, ihre Tiefe ist 1 cm. Sie zeigt, mit dem Photometer von König-Martens gemessen, folgende Durchlässigkeiten:

Wellenlänge $\mu\mu$	Für $d = 1$ cm $\frac{i}{i_0} \cdot 100$
730	1
710	2·2
690	4·9
670	10·4
650	19·4
630	35·7
610	52·5
590	70·4

Die Kupferlösung lässt also das kurzwelligere Rot, wenn auch geschwächt, durch, und dieses Licht ist im wesentlichen die „Verunreinigung“ unserer Spektralbezirke. Die Grösse der Verunreinigung messen wir für jeden Bezirk, indem wir in den Strahlengang eine Farblösung einschalten, die zwar Rot vollständig durchlässt, den zu prüfenden Bezirk jedoch vollständig absorbiert. Aus den Bolometerausschlägen ohne und mit „Prüflösung“ ergibt sich dann die Verunreinigung.

Unsere Prüflösungen sind:

[1]) Physik. Zeitschr. **5**, 525 (1904).

Für Blau: 0·02 g Tartrazin : 100 ccm Wasser in 1 cm tiefer Schicht. Diese Lösung absorbiert die Linie 436 vollständig und lässt Rot vollständig durch.

Für Grün: 0·02 g Erythrosin : 100 ccm Wasser in 1 cm tiefer Schicht. Diese Lösung absorbiert Grün vollständig und lässt Rot vollständig durch.

Für Gelb: 0·003 g Säurerhodamin : 100 ccm Wasser in 1 cm tiefer Schicht. Diese Lösung absorbiert Gelb vollständig und lässt Rot vollständig durch.

Isolierung[1]) der blauen Linie λ 436.

1. Chinin 2%, 1 cm Tiefe.
2. Kupfersulfat 6%, 1 cm Tiefe.
3. 0·003 g Säurerhodamin : 100 ccm Wasser in 1 cm Tiefe. Dient zur Absorption von Gelb und Grün. Durchlässigkeit nach König-Martens für λ 436: 72%, für λ 546: —%, für λ 578: —%.
4. $^1/_{10}$ mol. Kupfersulfatlösung, mit norm. Ammoniak bis zur vollständigen Lösung des Niederschlages versetzt, in 1 cm Tiefe. Dient zur Schwächung des Rot und des vom Säurerhodamin ausgehenden Fluoreszenzlichtes.

Die bolometrische Prüfung der so filtrierten Strahlung ergibt:

Galvanometer-ausschlag	ohne Prüflösung	40 Skalenteile
	nach Einschaltung der Prüflösung	0·3 „

Die Verunreinigung mit Rot beträgt hiernach 0·7%. Dazu kommt noch eine Verunreinigung mit Blau der Linie 405 von einigen $^1/_{10}$%.

Isolierung[1]) der grünen Linie λ 546.

1. Chinin, wie oben.
2. Kupfersulfat, wie oben.
3. 0·02 g Tartrazin : 100 ccm Wasser in 1 cm Tiefe. Dient zur Absorption von Blau. Durchlässigkeit nach König-Martens für λ 436: —%.
4. Didymglas von Schott und Gen., Jena. Dicke 1·3 cm. Dient zur Absorption von Gelb. Durchlässigkeit nach König-Martens für λ 546: 84%, für λ 578: 1·3%.

Die bolometrische Prüfung der so filtrierten Strahlung ergibt:

Galvanometer-ausschlag	ohne Prüflösung	64 Skalenteile
	nach Einschaltung der Prüflösung	2 „

[1]) Die Auswahl der Farbstoffe geschah nach dem schönen Buch von A. Hübl, Die Lichtfilter, Halle 1921.

Die Verunreinigung beträgt hiernach 3·4% und ist im wesentlichen rot neben etwas gelb.

Isolierung[1]) der gelben Linie λ 578.

1. Chinin, wie oben.
2. Kupfersulfat, wie oben.
3. 0·02 g Tartrazin, 0·02 g Erythrosin : 100 ccm Wasser in 1 cm Tiefe. Dient zur Absorption von Blau und Grün. Durchlässigkeit nach König-Martens für λ 436: —%, für λ 546: —%, für λ 578: 87%.

Die bolometrische Prüfung der so filtrierten Strahlung ergibt:

Galvanometerausschlag	ohne Prüflösung	63 Skalenteile
	nach Einschaltung der Prüflösung	2 „

Die Verunreinigung mit Rot beträgt hiernach 3·2%.

2. Bolometerkorrektionen.

Die Formel des Abschnitts VI

$$e = 2{\cdot}75 \cdot 22{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \frac{11400}{\omega}$$

gilt nur, wenn die Temperatur des Arbeitsraumes und die Akkumulatorenspannungen die gleichen sind, wie bei der Eichung des Bolometers. Ist jedoch

t die Temperatur des Arbeitsraumes bei der Eichung,
t' „ „ „ „ beim Versuch,
V_B „ Spannung des Brückenakkumulators bei der Eichung,
V'_B „ „ „ „ beim Versuch,
V_K „ „ „ Kompensationsakkumulators bei der Eichung,
V_K „ „ „ „ beim Versuch,

so wird

$$e = 2{\cdot}75 \cdot 22{\cdot}6 \cdot 10^{-6} \frac{11400}{\omega\left(1 + 0{\cdot}01\,\frac{t - t_1}{3}\right)} \frac{V'_K}{V_K} \frac{V_B}{V'_B}.$$

Mit Hilfe dieser Formel[2]) sind alle beobachteten Kompensationswiderstände auf die Eichungsbedingungen reduziert worden. ω in unseren Tabellen sind die so reduzierten Widerstände.

---

[1]) Die Auswahl der Farbstoffe geschah nach A. Hübl, Die Lichtfilter, Halle 1921.

[2]) Vgl. E. Warburg und C. Müller, Über einige Eigenschaften des Bolometers Verh. d. d. Physik. Ges. **18**, 245 (1916)].

3. Das Differentialmonometer

ist in unserer früheren Arbeit[1]) abgebildet. In derselben Arbeit findet man auf S. 264 unter (12) die Formel zur Berechnung der Gefässkonstanten K.

Das Volumen des Assimilationstroges bis zum Meniskus der auf gleichem Niveau stehenden Sperrflüssigkeit war 53530 cmm, das Volumen der eingefüllten Flüssigkeit 37000 cmm, der Querschnitt der Manometerkapillare 0·1575 qmm. Als Sperrflüssigkeit diente wiederum Kapronsäure vom spez. Gewicht $d_{16} = 0{\cdot}926$ (Normaldruck in Kapronsäure 11160 mm). Aus diesen Daten berechnet sich für $T = 283°$, $K = 2{\cdot}34$.

Reinigt man die Manometerkapillare mit heisser konzentrierter Salpetersäure und füllt reine, mehrfach destillierte Kapronsäure ein, so ereignet es sich häufig, dass Kapronsäuretröpfchen an den Wandungen der Kapillare hängen bleiben, die dann beim Abfliessen das enge Lumen der Kapillare verschliessen. Dieses Verhalten hat uns grosse Schwierigkeiten bereitet. Wir haben schliesslich gefunden, dass die störende Erscheinung nicht mehr auftritt, wenn man der Kapronsäure eine sehr kleine Menge von gallensaurem Natron zusetzt, einem Stoff, den Brodie aus demselben Grund als Zusatz zum Wasser von Wassermanometern empfohlen hat.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 443 (1922).

Vergleich von Gelb und Blau.

Vergleich von Gelb und Blau.

Datum	λ	Zeit	Beobachtete Manometerausschläge (mm)			
14. 3.	578 $\mu\mu$	600″ hell 300″ dunkel	vorbehandelt			$\omega = 1960$ Ohm
		300″ dunkel	— 9·8	300″ dunkel	— 9·7	$E = 0{\cdot}245$ cal.
		600″ hell 300″ dunkel	—18·4	900″ dunkel	—29·1	$W = 25{\cdot}1$ cmm
		300″ dunkel	— 9·6	600″ hell 900″ dunkel	—18·4	$\varphi = 102$ cmm/cal.
					Differenz $\Delta H = 10{\cdot}7$	
		600″ hell 300″ dunkel	vorbehandelt			$\omega = 1045$ Ohm
		300″ dunkel	—10·7	300″ dunkel	—10·7	$E = 0{\cdot}458$ cal.
		600″ hell 300″ dunkel	—12·7	900″ dunkel	—32·1	$W = 45{\cdot}4$ cmm
		300″ dunkel	—10·7	600″ hell 300″ dunkel	—12·7	$\varphi = 99$ cmm/cal.
					Differenz $\Delta H = 19{\cdot}4$	
	436 $\mu\mu$	600″ hell 300″ dunkel	vorbehandelt			$\omega = 1720$ Ohm
		300″ dunkel	— 8·9	300″ dunkel	— 8·77	$E = 0{\cdot}279$ cal.
		600″ hell 300″ dunkel	—18·75	900″ dunkel	—26·31	$W = 17{\cdot}8$ cmm
		300″ dunkel	— 8·65	600″ hell 300″ dunkel	—18·75	$\varphi = 63{\cdot}8$ cmm/cal.
					Differenz $\Delta H = 7{\cdot}56$	
		600″ hell 300″ dunkel	vorbehandelt			$\omega = 797$ Ohm
		300″ dunkel	—10·0	300″ dunkel	— 9·97	$E = 0{\cdot}602$ cal.
		600″ hell 300″ dunkel	—15·35	900″ dunkel	—29·91	$W = 34{\cdot}1$ cmm
		300″ dunkel	— 9·95	600″ hell 300″ dunkel	—15·35	$\varphi = 56{\cdot}5$ cmm/cal.
					Differenz $\Delta H = 14{\cdot}56$	
5. 4.	436 $\mu\mu$	600″ hell 300″ dunkel	vorbehandelt			$\omega = 1590$ Ohm
		300″ dunkel	— 8·75	300″ dunkel	— 8·67	$E = 0{\cdot}302$ cal.
		600″ hell 300″ dunkel	—17·90	900″ dunkel	—26·01	$W = 19{\cdot}0$ cmm
		300″ dunkel	— 8·60	600″ hell 300″ dunkel	—17·90	$\varphi = 63$ cmm/cal.
					Differenz $\Delta H = 8{\cdot}11$	
		600″ hell 300″ dunkel	vorbehandelt			$\omega = 3430$ Ohm
		300″ dunkel	— 7·95	300″ dunkel	— 7·85	$E = 0{\cdot}140$ cal.
		600″ hell 300″ dunkel	—19·65	900″ dunkel	—23·55	$W = 9{\cdot}15$ cmm
		300″ dunkel	— 7·75	600″ hell 300″ dunkel	—19·65	$\varphi = 65{\cdot}3$ cmm/cal.
					Differenz $\Delta H = 3{\cdot}9$	
	578 $\mu\mu$	600″ hell 300″ dunkel	vorbehandelt			$\omega = 1080$ Ohm
		300″ dunkel	— 9·7	300″ dunkel	— 9·87	$E = 0{\cdot}444$ cal.
		600″ hell 300″ dunkel	— 8·85	900″ dunkel	—29·61	$W = 48{\cdot}8$ ccm
		300″ dunkel	—10·05	600″ hell 300″ dunkel	— 8·85	$\varphi = 110$ cmm/cal.
					Differenz $\Delta H = 20{\cdot}76$	

Vergleich von Rot und Gelb.

Datum	λ	Zeit	Beobachtete Manometerausschläge (mm)				
18. 4.	610 bis 690 μμ	600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel	vorbehandelt −10·60 −22·0 −10·3	300″ dunkel 900″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel	−10·45 −31·35 −22·00	Differenz $\Delta H = 9{\cdot}35$	$\omega = 2470$ Ohm $E = 0{\cdot}194$ cal. $W = 21{\cdot}9$ cmm $\varphi = 113$ cmm/cal.
	578 μμ	600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel	vorbehandelt −10·15 −13·25 −10·45	300″ dunkel 900″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel	−10·3 −30·9 −13·25	Differenz $\Delta H = 17{\cdot}65$	$\omega = 1180$ Ohm $E = 0{\cdot}407$ cal. $W = 41{\cdot}5$ cmm $\varphi = 102$ cmm/cal.
	610 bis 690 μμ	600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel	vorbehandelt −10·05 −12·15 − 9·8	300″ dunkel 900″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel	− 9·92 −29·76 −12·15	Differenz $\Delta H = 17{\cdot}61$	$\omega = 1260$ Ohm $E = 0{\cdot}381$ cal. $W = 41{\cdot}2$ cmm $\varphi = 108$ cmm/cal.
19. 4.	578 μμ	600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel	vorbehandelt −10·75 −22·20 −10·75	300″ dunkel 900″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel	−10·75 −32·25 −22·20	Differenz $\Delta H = 10{\cdot}05$	$\omega = 2110$ Ohm $E = 0{\cdot}228$ cal. $W = 23{\cdot}5$ cmm $\varphi = 103$ cmm/cal.
	610 bis 690 μμ	600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel	vorbehandelt −10·4 −21·8 −10·4	300″ dunkel 900″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel	−10·40 −31·20 −21·80	Differenz $\Delta H = 9{\cdot}4$	$\omega = 2410$ Ohm $E = 0{\cdot}199$ cal. $W = 22{\cdot}0$ cmm $\varphi = 111$ cmm/cal.
	578 μμ	600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel	vorbehandelt −11·3 −15·05 −11·2	300″ dunkel 900″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel	−11·25 −33·75 −15·05	Differenz $\Delta H = 18{\cdot}7$	$\omega = 1160$ Ohm $E = 0{\cdot}414$ cal. $W = 43{\cdot}8$ cmm $\varphi = 106$ cmm/cal.
	610 bis 690 μμ	600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel 300″ dunkel	vorbehandelt −10·90 −14·50 −10·95	300″ dunkel 900″ dunkel 600″ hell 300″ dunkel	−10·92 −32·76 −14·50	Differenz $\Delta H = 18{\cdot}26$	$\omega = 1260$ Ohm $E = 0{\cdot}382$ cal. $W = 43{\cdot}0$ cmm $\varphi = 113$ cmm/cal.

Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren und ihre Anwendung zur Berechnung molekularer Dimensionen.

Von

Niels Bjerrum.

(Aus d. chem. Lab. d. Kgl. Tierärztlich. u. Landwirtschaftlich. Hochschule in Kopenhagen.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 13. 6. 23.)

1. Diese Arbeit bezweckt, eine Theorie für das Verhältnis zwischen den Dissoziationskonstanten von mehrbasischen Säuren zu entwickeln.

Es soll zunächst gezeigt werden, auf welcher Weise es möglich ist, aus diesem Verhältnis die durch die Ionisierung eines Wasserstoffatoms auf den Zustand der anderen Wasserstoffatome ausgeübte Wirkung zu berechnen.

Sodann wird eine theoretische Erklärung dieses Effektes gegeben und dabei angenommen, dass derselbe von der Anziehung der Wasserstoffatome durch die bei der Ionisierung entstandene freie Ladung verursacht wird. Bei mehrbasischen Säuren mit nicht zu nahestehenden Karboxylgruppen vermag diese elektrostatische Theorie die gesamte Wirkung zu erklären. Letztere wird indessen grösser, als nach der Theorie zu erwarten ist, wenn die ionisierbaren Wasserstoffatome nahe zueinander liegen. In solchen Fällen muss eine besondere Wirkung durch die Atomkette angenommen werden.

2. Die Dissoziation einer zweibasischen Säure verläuft nach den Gleichungen

$$H_2S = HS^- + H^+ \quad \text{und} \quad HS^- = S^{--} + H^+.$$

In den entsprechenden Massenwirkungsausdrücken

$$\frac{[HS^-].[H^+]}{[H_2S]} = K_1 \quad \text{und} \quad \frac{[S^{--}].[H^+]}{[HS^-]} = K_2$$

bedeuten die eingeklammerten Zeichen Konzentrationen (genauer: Aktivitäten) der betreffenden Stoffe. K_1 und K_2 sind die erste und zweite Dissoziationskonstante der Säure.

Für manche Zwecke benützt man, als Mass für die Stärke der Säure, statt den Dissoziationskonstanten vorteilhaft ihre negativen Logarithmen[1]), die wir Dissoziationsexponenten oder Dissoziationszahlen der Säure nennen wollen (p):

$$p_1 = -\log K_1 \quad \text{und} \quad p_2 = -\log K_2.$$

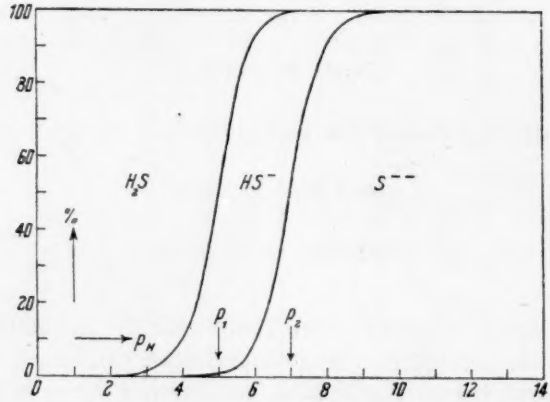


Fig. 1.

Die letztere Bezeichnung steht mit dem von Hasselbalch[2]) für den Wasserstoffionenexponenten ($p_H = -\log[H^+]$) vorgeschlagenen Namen Reaktionszahl in Einklang.

In äquimolekularen Gemischen von freier Säure und saurem Salz oder von saurem Salz und neutralem Salz fallen Dissoziationszahlen und Reaktionszahlen annähernd zusammen. Dies gilt jedoch nicht, wenn die Dissoziationszahlen nahe aneinander liegen. Genau gesprochen, bedeuten Dissoziationszahlen jene Reaktionszahlen, bei welchen die Konzentrationen (Aktivitäten) von H_2S und HS^-, bzw. HS^- und S^{--} gleich gross sind.

---

[1]) Bjerrum, Fysisk Tidsskrift (Kopenhagen) **16**, 7 (1917); Zeitschr. f. analyt. Chemie **56**, 20 (1917).

[2]) Ugeskrift for Landmaend (Kopenhagen) **1922**, 33.

Der Zustand einer zweibasischen Säure bei verschiedenen Reaktionszahlen kann besonders klar auf folgender Weise graphisch veranschaulicht werden (Fig. 1):

Auf die Abszisse werden die Reaktionszahlen aufgetragen, welche bekanntlich von etwa 0 bis 14 ansteigen, wenn man von stark sauren Lösungen zu stark basischen fortschreitet. Auf die Ordinaten der verschiedenen Reaktionszahlen trägt man übereinander Strecken auf, die prozentisch angeben, wie viel von der Säure als S^{--}, HS^{-} bzw. H_2S zugegen ist. Die Flächen zwischen den Kurven in Fig. 1 entsprechen also den Formen S^{--}, HS^{-} und H_2S. Die in den verschiedenen Flächengebieten liegenden Strecken der Ordinaten zeigen prozentisch die Mengen der Säureformen bei der betreffenden Wasserstoffionenkonzentration an. Die Mittelpunkte (Wendepunkte) der beiden S-förmigen Kurven liegen ungefähr bei jenen Punkten der Reaktionsskala, die den Dissoziationszahlen p_1 und p_2 entsprechen.

Die beschriebene graphische Darstellungsmethode ist von der gebräuchlichen [1]) verschieden; sie veranschaulicht die Verteilung der Säure auf seine drei Formen viel besser, zeigt aber das Maximum der HS^{-}-Form weniger augenfällig.

3. Die untenstehende Tabelle 1 enthält die ersten und zweiten Dissoziationszahlen für normale Homologen der Oxalsäure. Wo nichts

Tabelle 1.

Normale Dikarbonsäuren.

		p_1	p_2	$p_2 - p_1$	n
Oxalsäure	C_2	1·42	4·35	2·93	2·33
Malonsäure	C_3	2·80	5·69 [2])	2·89	2·29
Bernsteinsäure	C_4	4·20 [2])	5·62 [3])	1·42	0·82
Glutarsäure	C_5	4·32	5·50	1·18	0·58
Pimelinsäure	C_7	4·49	(5·36) [4])	(0·87)	(0·27)
Korksäure	C_8	4·52	5·55	1·03	0·43
Azelainsäure	C_9	4·60	5·56	0·96	0·36
Sebacinsäure	C_{10}	4·62	5·60	1·02	0·42

[1]) Vgl. z. B. Michaelis, Die Wasserstoffionenkonzentration, 2. Auflage, S. 47, Berlin 1922.

[2]) E. Larsson (Privatmitteilung), 18°.

[3]) E. Larsson, Zeitschr. f. anorg. Chemie **125**, 281 (1922), 18°.

[4]) Nur durch Ausschütteln bestimmt; diese Methode ergibt für die homologen Säuren niedrigere Werte, als die Messung der Leitfähigkeit des sauren Salzes, die sonst auch von Chandler angewandt worden ist.

anderes bemerkt, wurden die Werte aus den von Chandler[1]) für 25° angegebenen Dissoziationskonstanten berechnet. Larssons Zahlen gelten für 18°. Da bei der Dissoziation einer Karboxylgruppe die Wärmetönung Q recht klein ist (sie variiert von -1600 bis $+1100$ cal., nach den von Jul. Thomsen gefundenen Neutralisationswärmen), ändern sich die Dissoziationszahlen höchstens um 0·03 von 18° bis 25° nach der Formel:

$$\frac{d \ln K}{dt} = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Bei allen in der Tabelle angeführten Säuren ist die zweite Dissoziationszahl grösser als die erste und zwar ist der Unterschied um so bedeutender, je näher die Karboxylgruppen aneinander liegen.

Die Dissoziationszahl der Essigsäure und ihrer einbasischen Homologen beträgt ungefähr 4·8. Die erste Dissoziationszahl der in der Tabelle angeführten Säuren ist stets kleiner, die zweite grösser als dieser Wert. Hieraus folgt, dass die Stärke einer Fettsäure durch Eintritt einer Karboxylgruppe erhöht, durch Einführung eines ionisierten Karboxyls herabgesetzt wird.

Diesen Unterschied zwischen $-COOH$ und $-COO^-$ hat schon Ostwald bemerkt[2]) und als Anziehungswirkung der negativen Ladung auf das Wasserstoffion gedeutet. Ostwald hat hervorgehoben, dass diese Hypothese auch erklärt, warum das zweite Wasserstoffatom einer zweibasischen Säure um so schwerer abgespalten wird, je näher die beiden Ladungen im zweiwertigen Ion aneinander liegen.

4. Ein Unterschied zwischen p_1 und p_2 kann durch verschiedene Gründe verursacht werden.

Bei einer unsymmetrisch gebauten Säure, z. B. Apfelsäure, wird zuerst das stärker säure Karboxyl zu dissoziieren beginnen, so dass schon aus diesem Grunde $p_2 > p_1$ zu erwarten ist. Bei einer symmetrischen Säure, z. B. Bernsteinsäure, entfällt natürlich dieser Umstand, doch wird auch hier, wegen der Ostwaldschen elektrostatischen Wirkung, p_2 grösser sein als p_1.

Aber selbst, wenn die ionisierbaren Wasserstoffatome einer zweibasischen, symmetrischen Säure so weit voneinander sind, dass elektrostatische Kräfte nicht mehr zur Geltung kommen, muss man aus statistischen Gründen erwarten, dass K_1 den Wert von K_2 4 mal übertrifft, also dass

$$p_2 - p_1 = \log 4.$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **30**, 694 (1908).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **9**, 558 (1892).

Betrachten wir folgende Dissoziationsvorgänge:

$$R\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} \rightarrow R\begin{matrix}COO^-\\COOH\end{matrix} + H^+, \quad (1)$$

$$R\begin{matrix}COOH\\COOCH_3\end{matrix} \rightarrow R\begin{matrix}COO^-\\COOCH_3\end{matrix} + H^+, \quad (2)$$

$$R\begin{matrix}COOH\\COO^-\end{matrix} \rightarrow R\begin{matrix}COO^-\\COO^-\end{matrix} + H^+. \quad (3)$$

Nimmt man an, dass die Karboxyle so entfernt liegen, dass ihre Ionisierungsvorgänge einander nicht beeinflussen, so wird ihre Dissoziation nach (1) ebenso leicht verlaufen, wie die Dissoziation des sauren Methylesters nach (2). Da aber hier zwei und dort nur ein Karboxyl disssoziiert, muss K_1 aus statistischen Gründen doppelt so gross sein, als die Dissoziationskonstante des sauren Esters, K_{CH_3}.

Diese Überlegung stammt von Wegscheider[1]), der sie bestätigt fand durch Messungen von Walden und von Walker, betreffend Dissoziationskonstanten von saurem Methyl- und Äthylester solcher zweibasischen Säuren, deren Karboxyle nicht näher zueinander stehen, als die der Bernsteinsäure.

Vergleicht man weiter die Dissoziation des sauren Methylesters nach (2) und des sauren Ions nach (3) und bedenkt, dass die entfernten Karboxyle einander nicht beeinflussen, so kommt man zu dem Ergebnis, dass K_2 aus statistischen Gründen halb so gross ist wie K_{CH_3}. In dem nach (3) entstehenden, doppeltgeladenen Anion gibt es nämlich zwei Stellen für Wiederaufnahme von Wasserstoffionen, während das nach (2) gebildete, einfachgeladene Ion nur eine solche Stelle besitzt.

Aus

$$K_1 = 2K_{CH_3} \quad \text{und} \quad K_2 = {}^1/_2 K_{CH_3}$$

folgt:

$$K_1 = 4K_2 \quad \text{und} \quad p_2 = p_1 + \log 4.$$

Für eine zweibasische Säure mit nahestehenden Karboxylgruppen gilt natürlich dann weiter:

$$K_1 > 4K_2 \quad \text{und} \quad p_2 > p_1 + \log 4.$$

Diese statistische Wirkung auf das Verhältnis der beiden Konstanten ist von Adams[2]) erörtert worden. Er stützt seine Ausführungen damit, dass in der Oxalsäurereihe stets $K_1 : K_2 > 4$ ist, selbst wenn die Karboxyle entfernt liegen. Die Zahl 4 selbst wird hier nie er-

[1]) Monatshefte **16**, 153 (1895).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1503 (1916).

reicht. Wir besitzen aber im Phenolphthalein eine zweibasische Säure, bei welcher das Verhältnis von K_1 und K_2 genau 4 beträgt.

Nach Adams soll dies darauf beruhen, dass die sauren Hydroxyle sehr weit voneinander stehen, nämlich an den äussersten Enden einer Diphenylmethangruppierung. Wir werden jedoch sehen, dass das Verhältnis der wahren Dissoziationskonstanten auch beim Phenolphthalein 4 übertrifft und dass die gefundenen, scheinbaren Konstanten sich rein zufällig wie 4 : 1 verhalten.

Sucht man bei einer symmetrischen, zweibasischen Säure ein Mass (n) für den gegenseitigen Einfluss der Ionisierungsvorgänge der Karboxyle, so muss man zwecks Eliminierung der statistischen Wirkung von $p_2 - p_1$ noch $\log 4 = 0{\cdot}60$ abziehen und erhält dann:

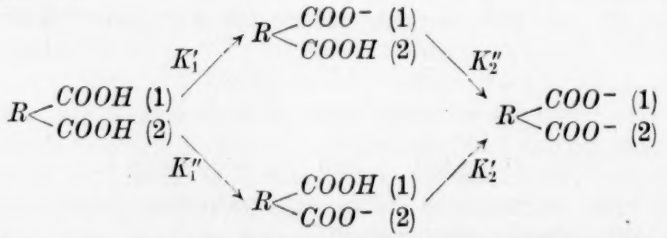
$$n = p_2 - p_1 - 0{\cdot}60. \tag{4}$$

5. Bei zweibasischen, unsymmetrisch gebauten Karbonsäuren ist es weniger einfach, den erwähnten gegenseitigen Einfluss der Karboxyle aus den Dissoziationszahlen zu berechnen. Immerhin kann dies annäherungsweise wie folgt geschehen (in nahem Anschluss an Wegscheiders Betrachtungen[1]) über die stufenweise Dissoziation von zweibasischen Säuren).

Bei der Ionisierung einer unsymmetrischen, zweibasischen Säure

$$R\!<\!\begin{matrix}COOH\ (1)\\ COOH\ (2)\end{matrix}$$

entstehen zwei verschiedene einfachgeladene Ionen und ein doppeltgeladenes Ion:



Die diesen vier Teilvorgängen entsprechenden Konstanten seien K_1', K_1'' und K_2', K_2'', wobei die Indizes die 1. bzw. 2. Dissoziationskonstante und die obenstehenden Striche die Nummer des dissoziierenden Karboxyls andeuten.

Die Bruttokonstanten des Ionisierungsvorganges, die experimentell (z. B. durch Leitfähigkeitsmessungen oder durch Bestimmung

[1]) Monatshefte **23**, 599 (1902).

des Hydrolysengrades) ermittelt werden, stehen mit den angeführten vier elementaren Konstanten in folgendem Zusammenhange:

$$K_1 = K_1' + K_2''$$

und

$$\frac{1}{K_2} = \frac{1}{K_2'} + \frac{1}{K_2''}. \tag{5}$$

Dies ist aus den betreffenden Massenwirkungsausdrücken ohne weiteres ersichtlich.

Die Verhältniszahl, die bestimmt werden muss, ist $K_1' : K_2'$ oder der entsprechende Logarithmus. Dieser Bruch gibt nämlich an, in welcher Weise die Dissoziation des Karboxyls (1) durch die des Karboxyls (2) beeinflusst wird. Das analoge Verhältnis $K_1'' : K_2''$, das die Wirkung der Ionisation der —*COOH*-Gruppe (1) auf den Zustand des anderen Karboxyls kennzeichnet, besitzt natürlich das gleiche Interesse; führt man jedoch die Massenwirkungsausdrücke der Konstanten ein, so wird ersichtlich, dass die beiden Verhältniszahlen identisch sind.

Als Mass für die Verschiedenheit der Karboxyle wollen wir

$$K_1' : K_1'' = q \tag{6}$$

einführen. Man hat dann auch, mit Rücksicht auf die Massenwirkungsausdrücke, durch welche die Konstanten definiert werden:

$$K_2' : K_2'' = q. \tag{7}$$

Aus (5), (6) und (7) folgt:

$$\frac{K_1'}{K_2'} = \frac{K_1''}{K_2''} = \frac{K_1}{K_2} \cdot \frac{q}{(1+q)^2} \tag{8}$$

Hieraus ergibt sich für die logarithmische Grösse n, die das Mass für die erwähnte gegenseitige Beeinflussung der Karboxyle darstellt:

$$n = \log \frac{K_1'}{K_2'} = \log \frac{K_1''}{K_2''} = p_2 - p_1 - \log \frac{(1+q)^2}{q}. \tag{9}$$

Bei einer symmetrisch gebauten Säure ($q = 1$) wird dieser Ausdruck, wie zu erwarten war, zu:

$$n = p_2 - p_1 - \log 4.$$

Für eine besonders unsymmetrische Säure (q sehr klein oder sehr gross) gilt:

$$n = p_2 - p_1 - \log q$$

bzw.

$$n = p_2 - p_1 + \log q.$$

Die statistische Wirkung entfällt also hier vollständig, so dass man nur für die verschiedene Stärke der Säuregruppen zu korrigieren hat.

(9) erhält eine symmetrischere Form, wenn man als Mass für die Ungleichheit der Karboxyle statt q zwei Zahlen α' und α'' benutzt, welche die auf K_1' bzw. K_1'' entfallenden Bruchteile von K_1 angeben (sowie auch die Verteilung des einfach geladenen Ions auf seine zwei isomere Formen). Es bestehen:

$$\alpha' = \frac{K_1'}{K_1}, \qquad \alpha'' = \frac{K_1''}{K_1};$$

ferner:

$$\alpha' + \alpha'' = 1 \quad \text{und} \quad \frac{\alpha'}{\alpha''} = q. \tag{10}$$

Aus (9) und (10) folgt:

$$n = p_2 - p_1 + \log \alpha' \alpha''. \tag{11}$$

Um n berechnen zu können, muss ein Weg zur Ermittlung von q oder von α' und α'' gefunden werden.

Ostwald[1]) hat gezeigt, dass die Einführung eines Substituenten in eine bestimmte Stellung zum Karboxyl die Dissoziationskonstante mit einem bestimmten Faktor verändert, ziemlich unabhängig von der Anwesenheit anderer Substituenten im Säuremolekül. Dieses sogenannte Faktorgesetz wurde von Wegscheider[2]) ausführlicher untersucht; er hat eine Zusammenstellung von Faktoren gegeben, die der Substitution mit verschiedenen Radikalen in verschiedenen Stellen entsprechen[3]).

Auf Grund des Faktorgesetzes ist das Verhältnis von K_1' zu K_1'' (also q) gleich dem Verhältnis der Konstanten für die beiden einbasischen Säuren:

$$R\!<\!\begin{matrix} COOH & (1) \\ H & (2) \end{matrix} \quad \text{und} \quad R\!<\!\begin{matrix} H & (1) \\ COOH & (2). \end{matrix}$$

Demzufolge kann man q für die Apfelsäure ermitteln durch Untersuchung der α- und β-Oxypropionsäure — für die Brenzweinsäure durch Untersuchung der Butter- und Isobuttersäure usw.

In ähnlicher Weise lässt sich q auch berechnen als das Verhältnis der Konstanten für zwei isomere saure Ester, z. B.:

$$R\!<\!\begin{matrix} COOH & (1) \\ COOCH_3 & (2) \end{matrix} \quad \text{und} \quad R\!<\!\begin{matrix} COOCH_3 & (1) \\ COOH & (2). \end{matrix}$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 415 (1889).

[2]) Monatshefte **23**, 287 (1902).

[3]) Später hat Derick das Faktorgesetz in einer etwas geänderten Form benutzt, ohne doch die Notwendigkeit seiner Abänderung nachzuweisen [Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1339 (1910); **33**, 1152, 1167, 1181 (1911); **34**, 74 (1912); **39**, 388 (1917).

Tabelle 2.

Glutarsäuren.

	p_1	p_2	$p_2 - p_1$	n
Glutarsäure	4·32	5·50	1·18	0·58
Thiodiglykolsäure . .	3·31[1]	4·46[2]	1·15	0·55
Kamphersäure . . .	4·65[3]	5·8[1]	1·15	0·55
m-Phtalsäure	3·54	4·60	1·06	0·46

Tabelle 3.

Symmetrische Bernsteinsäuren.

	p_1	p_2	$p_2 - p_1$	n
Bernsteinsäure . . .	4·20[1]	5·62[2]	1·42	0·82
d-Weinsäure	3·02[1]	4·39[2]	1·37	0·77
Dibrombernsteinsäure .	1·47	2·80	1·33	0·73
Fumarsäure	3·03	4·47[2]	1·44	0·84
Phtalsäure	2·92	5·45[1]	2·53	1·93
Maleinsäure	1·93	6·29[1]	4·36	3·76

Tabelle 4.

Unsymmetrische Bernsteinsäuren.

	p_1	p_2	$p_2 - p_1$	q	n
Brenzweinsäure . . .	4·13[1]	5·63[2]	1·50	1·07	0·90
l-Apfelsäure	3·48[1]	5·11[2]	1·63	4·45	0·80
Monobrombernsteinsäur.	2·56	4·50	1·94	11·0	0·82
Asparaginsäure . . .	1·98[4]	3·82[4]	1·84	(14·8)	(0·61)

6. In den Tabellen 1—4 sind für eine Reihe von zweibasischen Säuren die Werte von p_1, p_2 und n zusammengestellt.

Die Tabelle 1 zeigt, dass n von 2·3 auf 0·4 zurückgeht, wenn der Abstand zwischen den Karboxylgruppen wächst, so dass diese der gegenseitigen Einwirkung entzogen werden.

Dass der Wert von n in der Tat wesentlich durch den Abstand der Karboxyle bedingt wird, ist aus den Tabellen 2—4 er-

[1] E. Larsson, Privatmitteilung. 18°.

[2] E. Larsson, Zeitschr. f. anorg. und allg. Chemie **125**, 281 (1922). 18°.

[3] Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **3**, 369 (1889).

[4] Bjerrum, Zeitschr. f. physik. Chemie **104**, 152 (1923).

sichtlich, die „Glutarsäuren“ und „Bernsteinsäuren“ (mit 3 bzw. 2 Atomen zwischen den Karboxylen) enthalten.

Thiodiglykolsäure (Tabelle 2), in der eine Methylengruppe der Glutarsäure durch Schwefel ersetzt ist, ferner Kamphersäure verhalten sich wie Glutarsäure. Hingegen ist n etwas kleiner für m-Phtalsäure (um 0·14); die Karboxyle derselben beeinflussen also einander schwächer, vielleicht, weil sie durch den steifen Benzolring etwas weiter voneinander gehalten werden.

Unter den symmetrischen Bernsteinsäuren (Tabelle 3) sind Weinsäure, Dibrombernsteinsäure und Fumarsäure ganz der Bernsteinsäure ähnlich. Hingegen weicht der Wert für Phtalsäure erheblich (mit 1·11) von diesen n-Werten ab und noch mehr der für Maleinsäure (mit 2·94). Man ist geneigt, hier an die stereochemische Wirkung zu denken, die bewirkt, dass hier die Karboxyle noch dichter aneinander stehen als in der Bernsteinsäure. Bei der Phtalsäure kann wohl die ganze Abweichung derart erklärt werden. Dagegen dürfte eine solche Erklärung bei der Maleinsäure nicht hinreichen, da der hohe Wert $n = 3{\cdot}76$ sogar die Zahlen für Malon- und Oxalsäure (2·3) stark übertrifft, obzwar die Ladungen des doppeltgeladenen Ions von Oxalsäure und Malonsäure wohl ebenso benachbart liegen, wie in der Maleinsäure.

Möglicherweise darf für Maleinsäure neben dem gebräuchlichen Symbol (I) auch die alte Anschützsche Formel (II) in Betracht gezogen und angenommen werden, dass Lösungen der Säure beide Formen enthalten.

$$\text{(I)}\quad \begin{array}{l} CH-COOH \\ \| \\ CH-COOH \end{array} \qquad\qquad \text{(II)}\quad \begin{array}{l} CH-C\begin{array}{l}<OH\\ \;\;OH\end{array} \\ \| \qquad\quad >O \\ CH-C=O \end{array}$$

Würden 50—100 % der undissoziierten Säure und des zweifach geladenen Ions als (I), und 90 % des einfach geladenen Ions als (II) vorhanden sein, so wäre der anormale Wert von n verständlich. Allerdings fordert diese Hypothese eine grössere Stärke für die Anschützsche Säure, als eigentlich zu erwarten ist.

Von den unsymmetrisch gebauten Bernsteinsäuren schliessen sich Brenzweinsäure, Apfelsäure und Monobrombernsteinsäure ganz an die Bernsteinsäure. (Mittelwert: $n = 0{\cdot}84$; für Bernsteinsäure: 0·82.) Asparaginsäure besitzt einen etwas abweichenden Wert für n, doch ist hier die Bestimmung von q recht unsicher, da

die Konstanten der β-Aminopropionsäure nicht bekannt sind, so dass q indirekt berechnet werden musste.

Bereits im Jahre 1893 hat Noyes[1]) geäussert, dass die Einführung neuer Gruppen in eine zweibasische Säure die Dissoziationskonstanten der Säure und ihres sauren Salzes „im gleichen Sinne" beeinflusst. Später hat Wegscheider[2]) ausführlicher gezeigt, wieso das Faktorgesetz zu diesem Resultat führt; er hat auch an mehreren Beispielen die annähernde Gültigkeit der Regel bewiesen.

7. Es ist leicht, ausserhalb der Gruppe der Karbonsäuren mehrbasische Säuren zu finden, deren ionisierbare *H*-Atome noch näher zueinander stehen als in der Oxalsäure. Solche Atome sind in der Kohlensäure, schwefligen Säure und Phosphorsäure in —*OH*-Gruppen enthalten, die mit dem gleichen Metalloidatom verbunden sind; im Schwefelwasserstoff sind sie sogar direkt an dasselbe Metalloidatom gekettet.

Tabelle 5.

Anorganische Säuren.

	p_1 (unkorr.)	p_1	p_2	$p_2 - p_1$	n
Kohlensäure	6·51[3])	etwa 4	10·34[4])	6·34	5·74
Phosphorsäure . . .		1·96[8])	7·26[4])	5·30	4·82
Schweflige Säure . .	1·77[5])		5·30[5])		
Schwefelwasserstoff .		7·04[6])	14·92[7])	7·88	7·28

Die gebräuchlichen Zahlen für die 1. Dissoziationskonstante der Kohlensäure und der schwefligen Säure sind infolge von Anhydridbildung nicht die wahren Werte. Nach Thiel und Strohecker[9]), sowie nach Faurholt[10]) muss für die eigentliche Kohlensäure mit p_1 = etwa 4 gerechnet werden.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **11**, 495 (1893).
[2]) Monatshefte **23**, 659 (1902).
[3]) Warburg, Biochemic. Journ. **16**, 233 (1922). 18°.
[4]) Frl. A. Unmach (noch unveröffentlicht). 18°.
[5]) Jellinek, Zeitschr. f. physik. Chemie **76**, 257 (1911). 25°.
[6]) Auerbach, Zeitschr. f. physik. Chemie **49**, 563 (1904). 18°.
[7]) Knox, Trans. Faraday Soc. **1908**, 43; zitiert nach Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 760 (1909). 25°.
[8]) Abbott und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 729 (1909). 18°.
[9]) Ber. d. d. chem. Ges. **47**, 945 (1914).
[10]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **120**, 87 (1921), sowie Privatmitteilung.

Bei der Berechnung von n für die Phosphorsäure ist, mit Rücksicht auf ihre dreibasische Natur, log 3 statt log 4 von $p_2 - p_1$ abgezogen worden, worauf wir noch zurückkommen.

Die nicht sehr verschiedenen n-Werte für Kohlensäure und Phosphorsäure zeigen, dass hier die gegenseitige Beeinflussung der ionisierbaren H-Atome von derselben Grössenordnung und — wie erwartet — noch stärker ist, als bei irgendeiner Dikarbonsäure.

Für schweflige Säure lässt sich n nicht berechnen, da ihr Hydratationsgrad noch unbekannt ist. Nimmt man an, dass n ebenso gross ist, wie bei der Kohlensäure und dass die Säure symmetrisch gebaut ist, so ergibt sich für den wahren Wert von p_1 die Zahl $-1{\cdot}04$. Dies bedeutet, dass in wässeriger Lösung nur $10^{-1{\cdot}04-1{\cdot}77} = 0{\cdot}0016$ Teile des Schwefeldioxyds als H_2SO_3 zugegen sind (natürlich enthält die Lösung auch ionisiertes H_2SO_3 in grösseren Mengen). Die Zahl wird noch kleiner, wenn die schweflige Säure eine unsymmetrische Struktur besitzt. Da dieselbe bereits sehr klein ist, lässt sich aus den Dissoziationskonstanten keine Stütze für den unsymmetrischen Bau von H_2SO_3 herleiten.

Für Schwefelwasserstoff wird — wie erwartet — der höchste Wert: $n = 7{\cdot}28$ gefunden.

8. Macht man die Annahme, dass n für Wasser eben so gross ist, wie für den analog gebauten Schwefelwasserstoff, so kann die Anzahl von doppelt geladenen Sauerstoffionen O^{--} im Wasser berechnet werden. Die Existenz derselben ist öfters angenommen worden, so z. B. von Nernst[1]) zur Erklärung gewisser Erscheinungen bei der Wasserelektrolyse. Über die Menge solcher Ionen war aber bisher nicht einmal eine entfernte Schätzung möglich.

Für Wasser kann man setzen: $p_1 = 14 + \log 55{\cdot}5 = 15{\cdot}7$[2]). Durch Addition von $7{\cdot}3 + \log 4$ finden wir $p_2 = 23{\cdot}6$. Folglich gilt für die Konzentration des O^{--}-Ions:

$$[O^{--}] = \frac{[H_2O]}{[H^+]^2} \cdot 10^{-p_1-p_2} = \frac{10^{-37{\cdot}6}}{[H^+]^2}.$$

Die Konzentration von O^{--} beträgt also:

In 1 norm. Lauge $([H^+] = 10^{-14})$: $10^{-9{\cdot}6}$
Beim Neutralpunkt $([H^+] = 10^{-7})$: $10^{-23{\cdot}6}$
In 1 norm. Säure $([H^+] = 1)$: $10^{-37{\cdot}6}$.

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **30**, 1555 (1897).

[2]) Die Dissoziationskonstante des Wassers ($[H^+] . [OH^-]$) ist bekanntlich etwa 10^{-14}.

Die Zuverlässigkeit der Rechnung leidet darunter, dass die Dissoziationszahlen des Schwefelwasserstoffs nicht genau bekannt sind und besonders, dass die Gleichheit von n für alle Säuren der H_2S-Type nur eine Annäherung ist. Eine Untersuchung der Dissoziationsverhältnisse von Selen- und Tellurwasserstoff wäre sehr lehrreich.

9. Es muss angenommen werden, dass das H^+-Ion in wässeriger Lösung mit etwa $8\,H_2O$ hydratisiert ist[1]). Nach der Meinung von Fajans[2]) ist ein Wassermolekül in besonderer Weise mit dem Ion zum Komplex H_3O^+ vereinigt; die übrigen etwa 7 sind daher wohl loser gebunden, ähnlich wie im hydratisierten Hydroxylion und in den assoziierten Molekülen des Wassers selbst. Sieht man von diesen lose gebundenen H_2O-Molekülen ab, so bestehen im Wasser folgende Dissoziationsvorgänge:

$$H_3O^+ \longrightarrow H_2O + H^+$$
$$H_2O \longrightarrow HO^- + H^+$$
$$HO^- \longrightarrow O^{--} + H^+.$$

Das Ion H_3O^+ kann demnach als eine dreibasische Säure aufgefasst werden. Mit ihren 1. und 2. Dissoziationskonstanten lassen sich ähnliche Betrachtungen anstellen, wie mit den Konstanten der gewöhnlichen dreibasischen Säuren. Das Verhältnis der beiden Konstanten ist hier:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{[H_3O^+][HO^-]}{[H_2O]^2} = \frac{K_{H_2O}}{55{\cdot}5^2} = 10^{-17{\cdot}4}.$$

Hieraus folgt: $p_2 - p_1 = 17{\cdot}4$. Enthält H_3O^+ drei gleichwertige H-Atome, so ist $n = 16{\cdot}9$, da hier für die statistische Wirkung mit $\log 3$ korrigiert werden muss[3]). Dass dieser n-Wert um so viel grösser ist, als der für Schwefelwasserstoff (7·28), deutet darauf hin, dass die Annahme der Gleichwertigkeit aller drei H-Atome im H_3O^+-Ion bei weitem nicht berechtigt war.

10. Über Säuren mit höherer Basizität als 2 können ähnliche Überlegungen angestellt werden. Wir beschränken uns auf die Besprechung der Verhältnisse bei einer dreibasischen Säure, formulieren aber die Ausdrücke derart, dass die Verallgemeinerung auf höherbasische Säuren ohne weiteres möglich wird.

---

[1]) Bjerrum, Zeitschr. f. anorg. Chemie **109**, 275 (1920).

[2]) Vgl. Fajans, Die Naturwissenschaften **1923**, 170.

[3]) Möglicherweise mit $\log \frac{3}{2}$, doch ist dies hier belanglos.

Es seien die (gleich- oder ungleichwertigen) Plätze der drei H-Atome in einer dreibasischen Säure H_3R mit 1, 2 und 3 bezeichnet. In Lösungen der Säure und ihrer Salze werden dann folgende 8 Molekülarten zugegen sein:

Das undissoziierte Molekül : H_3R;

Die drei einfachgeladenen Ionen : H_2R^1, H_2R^2, H_2R^3;

Die drei doppeltgeladenen Ionen : $HR^{1\cdot2}$, $HR^{1\cdot3}$, $HR^{2\cdot3}$;

Das dreifach geladene Ion : $R^{1\cdot2\cdot3}$.

Die, wie üblich bestimmten Dissoziationskonstanten sind dann folgend definiert:

$$K_1 = \frac{[H^+]\cdot([H_2R^1]+[H_2R^2]+[H_2R^3])}{[H_3R]}, \tag{12}$$

$$K_2 = \frac{[H^+]\cdot([HR^{1\cdot2}]+[HR^{1\cdot3}]+[HR^{2\cdot3}])}{[H_2R^1]+[H_2R^2]+[H_2R^3]}, \tag{13}$$

$$K_3 = \frac{[H^+]\cdot[R^{1\cdot2\cdot3}]}{[HR^{1\cdot2}]+[HR^{1\cdot3}]+[HR^{2\cdot3}]}. \tag{14}$$

Ausser diesen 3 Brutto-Dissoziationskonstanten haben wir noch 12 Teil-Dissoziationskonstanten, nämlich:

drei 1. Dissoziationskonstanten:

$$K_1^1 = \frac{[H^+]\cdot[H_2R^1]}{[H_3R]} \text{ und die 2 Analogen: } K_1^2 \text{ und } K_1^3; \tag{15}$$

sechs 2. Dissoziationskonstanten:

$$K_2^{2(1)} = \frac{[H^+]\cdot[HR^{1\cdot2}]}{[H_2R^1]} \text{ und die 5 Analogen: } K_2^{a(b)}; \tag{16}$$

drei 3. Dissoziationskonstanten:

$$K_3^{3(1\cdot2)} = \frac{[H^+]\cdot[R^{1\cdot2\cdot3}]}{[HR^{1\cdot2}]} \text{ und die 2 Analogen: } K_3^{2(1\cdot3)} \text{ und } K_3^{1(2\cdot3)}. \tag{17}$$

In diesen Symbolen bezeichnet die erste, obere Indexzahl den H-Atom, dessen Ionisation betrachtet wird; die anderen (eingeklammerten) Indizes deuten auf jene Wasserstoffatome, die bereits ionisiert waren. Die untenstehenden Zahlen geben an, ob die Konstante eine 1., 2. oder 3. Dissoziationskonstante ist; a und b sind willkürlich gewählte Zahlen von 1, 2 und 3.

Die 12 elementaren Konstanten sind voneinander nicht unabhängig. Es ist jedoch praktisch, ein System von unabhängigen, möglichst symmetrischen Konstanten zu benützen. Dies geschieht am besten durch Einführung von 7 Konstanten, von welchen jede sich an eines der anwesenden Ionen anschliesst.

Zunächst gelten folgende Zusammenhänge:

$$K_1^1 \cdot K_2^{2(1)} = K_1^2 \cdot K_2^{1(2)} \text{ und die 2 analogen Gleichungen.} \quad (18)$$

Dies kommt daher, dass die Konzentration des $HR^{1\cdot2}$-Ions sowohl als:

$$[HR^{1\cdot2}] = \frac{[H_3R]}{[H^+]^2} \cdot K_1^1 \cdot K_2^{2(1)},$$

als auch als

$$[HR^{1\cdot2}] = \frac{[H_3R]}{[H^+]^2} \cdot K_1^2 \cdot K_2^{1(2)}$$

ausgedrückt werden kann. Wenn man also drei Konstanten einführt:

$$K_{1\cdot2}^{1\cdot2} = K_1^1 \cdot K_2^{2(1)} \text{ und die beiden Analogen } K_{1\cdot2}^{a\cdot b}, \quad (19)$$

so lassen sich die sechs elementaren 2. Dissoziationskonstanten entbehren, indem sie durch

$$K_2^{1(2)} = K_{1\cdot2}^{1\cdot2} : K_1^2 \text{ und die 5 Analogen } K_2^{a(b)} = K_{1\cdot2}^{a\cdot b} : K_1^b \quad (20)$$

ausgedrückt werden können.

Ausserdem gilt:

$$K_{1\cdot2}^{1\cdot2} \cdot K_3^{3(1\cdot2)} = K_{1\cdot2}^{2\cdot3} \cdot K_3^{1(2\cdot3)} = K_{1\cdot2}^{1\cdot3} \cdot K_3^{2(1\cdot3)}. \quad (21)$$

Dies geht daraus hervor, dass die Konzentration des Ions $R^{1\cdot2\cdot3}$ formuliert werden kann als Produkt eines beliebigen dieser Ausdrücke mit $[H_3R] : [H^+]^3$. Im allgemeinen besitzt das Produkt

$$K_1^a \cdot K_2^{b(a)} \cdot K_3^{c(a\cdot b)}$$

stets denselben Wert, wie man auch die Zahlen 1, 2, 3 auf a, b, c verteilt. Wenn also dafür eine neue Konstante eingeführt wird:

$$K_{1\cdot2\cdot3} = K_{1\cdot2}^{1\cdot2} \cdot K_3^{3(1\cdot2)} = K_{1\cdot2}^{a\cdot b} \cdot K_3^{c(a\cdot b)} = K_1^a \cdot K_2^{b(a)} \cdot K_3^{c(a\cdot b)} \quad (22)$$

so kann man die drei 3. Dissoziationskonstanten entbehren, da diese folgend ausgedrückt werden können:

$$K_3^{1(2\cdot3)} = K_{1\cdot2\cdot3} : K_{1\cdot2}^{2\cdot3}, \text{ verallgemeinert: } K_3^{a(b\cdot c)} = K_{1\cdot2\cdot3} : K_{1\cdot2}^{b\cdot c}. \quad (23)$$

Mit Hilfe der vier neuen Konstanten $K_{1\cdot2}^{a\cdot b}$ und $K_{1\cdot2\cdot3}$, sowie der drei K_1^a, also insgesamt von 7 Konstanten, lassen sich die drei Bruttokonstanten schreiben als:

$$K_1 = K_1^1 + K_1^2 + K_1^3 \quad (24)$$

$$K_1 K_2 = K_{1\cdot2}^{1\cdot2} + K_{1\cdot2}^{2\cdot3} + K_{1\cdot2}^{2\cdot3}. \quad (25)$$

Also ist:

$$K_2 = \frac{K_{1\cdot2}^{1\cdot2} + K_{1\cdot2}^{2\cdot3} + K_{1\cdot2}^{1\cdot3}}{K_1^1 + K_1^2 + K_1^3} \quad (26)$$

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = K_{1\cdot2\cdot3}, \quad (27)$$

folglich:

$$K_3 = \frac{K_{1\cdot2\cdot3}}{K_{1\cdot2}^{1\cdot2} + K_{1\cdot2}^{2\cdot3} + K_{1\cdot2}^{1\cdot3}}. \tag{28}$$

Wir wollen nun das Verhältnis zwischen K_1, K_2 und K_3 ausdrücken: 1. Mit Hilfe von Zahlen (α), die den Unterschied der H-Atome der Säure, also deren Unsymmetrie kennzeichnen, und 2. mit Hilfe von Zahlen (β), die die Wirkung der Ionisation von einem oder mehreren Wasserstoffatomen auf die Dissoziationskonstanten der übrigen angeben. Setzen wir:

$$\alpha_1 = \frac{K_1^1}{K_1}; \qquad \alpha_2 = \frac{K_1^2}{K_1}; \qquad \alpha_3 = \frac{K_1^3}{K_1}; \tag{29}$$

$$\beta_{1\cdot2} = \frac{K_2^{1(2)}}{K_1^1} = \frac{K_2^{2(1)}}{K_1^2}, \quad \text{allgemein:} \quad \beta_{a\cdot b} = \frac{K_2^{a(b)}}{K_1^a} = \frac{K_2^{b(a)}}{K_1^b}; \tag{30}$$

$$\beta_{1(2\cdot3)} = \frac{K_3^{1(2\cdot3)}}{K_1^1}, \quad \text{allgemein:} \quad \beta_{a(b\cdot c)} = \frac{K_3^{a(b\cdot c)}}{K_1^a}; \tag{31}$$

$$\beta_{1\cdot2\cdot3} = \beta_{1(2\cdot3)} \cdot \beta_{2\cdot3} = \beta_{2(1\cdot3)} \cdot \beta_{1\cdot3} = \beta_{3(1\cdot2)} \cdot \beta_{1\cdot2}. \tag{32}$$

α_1, α_2 und α_3, — deren Summe $= 1$ ist — sind mit den Dissoziationskonstanten der drei H-Atome proportional. $\beta_{1\cdot2}$ und seine Analogen geben die durch die Ionisierung des 1. H-Atoms auf die Dissoziationskonstante des 2. Atoms ausgeübte Wirkung an, (oder die damit identische Gegenwirkung des 2. Atoms auf die Konstante des ersteren).

$\beta_{1(2\cdot3)}$ kennzeichnet den Einfluss des 2. und 3. ionisierten Wasserstoffatoms auf die Konstante des ersten. Da aber $\beta_{a(b\cdot c)} \cdot \beta_{b\cdot c}$ stets den gleichen Wert besitzt, wie man auch 1, 2, 3 für a, b, c einführt, ist es genügend, die Konstante $\beta_{1\cdot2\cdot3}$ zu benützen, wenn die Wirkung der Dissoziation von zwei H-Atomen auf die Konstante eines dritten ausgedrückt werden soll.

Aus (26), (19), (29) und (30) folgt:

$$\frac{K_2}{K_1} = \alpha_1\alpha_2\beta_{1\cdot2} + \alpha_1\alpha_3\beta_{1\cdot3} + \alpha_1\alpha_2\beta_{2\cdot3}. \tag{33}$$

Aus (27), (22), (29), (31) und (32) erhält man:

$$\frac{K_3}{K_2} = \frac{\alpha_1\alpha_2\alpha_3 \cdot \beta_{1\cdot2\cdot3}}{(\alpha_1\alpha_2\beta_{1\cdot2} + \alpha_1\alpha_3\beta_{1\cdot3} + \alpha_2\alpha_3\beta_{2\cdot3})^2}. \tag{34}$$

11. Die für $K_2 : K_1$ und $K_3 : K_1$ aufgestellten Formeln wollen wir nun auf Zitronensäure

$$\begin{array}{ll} CH_2-COOH & (1) \\ | & \\ COH-COOH & (2) \\ | & \\ CH_2-COOH & (3) \end{array}$$

anwenden. Die Karboxyle (1) und (3) sind stärker als Buttersäure, da 1β-Hydroxyl, 1β-Karboxyl und 1γ-Karboxyl eingeführt werden; Karboxyl (2) ist stärker als Isobuttersäure, mit Rücksicht auf die Anwesenheit von 1α-Hydroxyl und 2β-Karboxylen. Dem Unterschied zwischen α- und β-Hydroxyl entspricht der Faktor 4·4 (hergeleitet aus Milchsäure und Hydracrylsäure), — der Ungleichheit des β- und γ-Karboxyls entspricht 1·35 (aus Bernstein- und Glutarsäure). Butter- und Isobuttersäure können als gleich stark gelten.

Das Karboxyl (2) der Zitronensäure ist demnach $4{\cdot}4 \cdot 1{\cdot}35 = 6{\cdot}0$-mal so stark, wie die übrigen Karboxyle. Es besteht also:

$$\alpha_1 = \alpha_3 = \frac{1}{8}$$

und

$$\alpha_2 = \frac{6}{8}.$$

Die Karboxylgruppe (2) steht zu den anderen in β-Stellung, ganz wie die Karboxyle der Bernsteinsäure. Man kann folglich setzen:

$$-\log \beta_{1\cdot 2} = -\log \beta_{2\cdot 3} = n_{\text{Bernsteinsäure}} = 0{\cdot}82.$$

Die Karboxyle (1) und (3) befinden sich in γ-Stellung zueinander, wie in der Glutarsäure. Es kann also gesetzt werden:

$$-\log \beta_{1\cdot 3} = n_{\text{Glutarsäure}} = 0{\cdot}58.$$

Hieraus berechnet sich nach (33):

$$\log (K_1 : K_2) = 1{\cdot}49.$$

Für die Dissoziationszahlen der Zitronensäure fand Fräulein A. Unmach, mit Hilfe von elektrometrischen Messungen bei 18° (in einer noch unveröffentlichten Arbeit):

$$p_1 = 3{\cdot}23 \qquad p_2 = 4{\cdot}85 \qquad p_3 = 6{\cdot}40$$

Daraus erhält man:

$$\log (K_1 : K_2) = 1{\cdot}62.$$

Der berechnete Wert liegt nur um 0·13 zu hoch, — ein recht zufriedenstellendes Resultat.

Für $\log (K_2 : K_3)$ ergeben diese Messungen 1·55. Aus dieser Zahl und (34), sowie aus den angeführten α- und β-Werten erhält man:

$$-\log \beta_{1\cdot 2\cdot 3} = 2{\cdot}59,$$

$\beta_{1\cdot2\cdot3}$ ist gleich $\beta_{1\cdot2} \cdot \beta_{3(1\cdot2)}$. Rechnen wir damit, dass die Gesamtwirkung der Ionisation der H-Atome (1) und (2) gleich dem Produkte der Einzelwirkungen dieser Ionisationsvorgänge sein soll, so gilt:

$$\beta_{3(1\cdot2)} = \beta_{1\cdot3} \cdot \beta_{2\cdot3},$$

also

$$\beta_{1\cdot2\cdot3} = \beta_{1\cdot2} \cdot \beta_{1\cdot3} \cdot \beta_{2\cdot3}.$$

Für Zitronensäure sollte dann gelten:

$$-\log \beta_{1\cdot2\cdot3} = 2n_{\text{Bernsteinsäure}} + n_{\text{Glutarsäure}} = 2{\cdot}22$$

und

$$\log (K_2 : K_3) = 1{\cdot}18.$$

Die gefundenen Werte liegen aber um 0·37 höher. Die gesamte Ionisation der beiden H-Atome wirkt also etwas kräftiger als das Produkt der Einzelwirkungen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Abweichung der für $K_2 : K_1$ gefundenen Zahl von der berechneten, mindestens teilweise der Anwendung fehlerhafter α-Werte zuzuschreiben ist, die von der Ungenauigkeit des Faktorgesetzes herrühren. Rechnet man bei der Auswertung von $-\log \beta_{1\cdot2\cdot3}$ mit solchen α-Werten ($\alpha_1 = \alpha_3 = 0{\cdot}087$; $\alpha_2 = 0{\cdot}826$), dass sich für $K_2 : K_1$ Zahlen ergeben, die mit der Erfahrung stimmen, so erhält man: $-\log \beta_{1\cdot2\cdot3} = 2{\cdot}50$, was zu 2·22 etwas näher liegt, als der frühere Wert 2·59.

Der Wert von $K_2 : K_1$ für Zitronensäure (und andere dreibasische Säuren) sagt uns nicht wesentlich mehr, als das, was man einfacher mit einer zweibasischen Säure herausfindet. Dagegen ergibt $K_3 : K_2$ eine neue Aufklärung. Diese Grösse sagt aus, wie durch die Ionisation zweier H-Atome die Dissoziationskonstante eines dritten beeinflusst wird.

12. Bei einer symmetrischen dreibasischen Säure kann

$$\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{1}{3}$$

und

$$\beta_{1\cdot2} = \beta_{1\cdot3} = \beta_{2\cdot3} = \beta$$

gesetzt werden, wodurch (33) und (34) sich vereinfachen:

$$\frac{K_2}{K_1} = \frac{\beta}{3} \tag{35}$$

und

$$\frac{K_3}{K_2} = \frac{\beta_{1\cdot2\cdot3}}{3\beta^2}. \tag{36}$$

Infolge der statistischen Wirkung wird also K_2 3mal, und K_3 9mal so klein als K_1. Die weiter oben mit n bezeichnete Grösse ist gleich $-\log \beta$. Durch Logarithmieren erhält man folglich, aus (35):

$$n = p_2 - p_1 - \log 3 \tag{37}$$

und aus (36):

$$-\log \beta_{1\cdot2\cdot3} = p_3 - p_2 - \log 3 + 2n. \tag{38}$$

Für Phosphorsäure ist:

$$p_1 = 1{\cdot}96\,^{1)} \qquad p_2 = 7{\cdot}26\,^{2)} \qquad p_3 = 12{\cdot}44\,^{1)}.$$

Aus (37) bekommt man also:

$$n = 4{\cdot}82$$

und aus (38):

$$-\log \beta_{1\cdot2\cdot3} = 14{\cdot}34.$$

Soll

$$\beta_{1\cdot2\cdot3} = \beta_{1\cdot2} \cdot \beta_{2\cdot3} \cdot \beta_{1\cdot3} = \beta^3$$

sein, so muss

$$-\log \beta_{1\cdot2\cdot3} = 3n,$$

also 14·46 betragen. Da dies sehr angenähert der Fall ist, muss bei der Phosphorsäure die Wirkung der Ionisierung von zwei Wasserstoffatomen, auf die Dissoziationskonstante des dritten, recht genau so gross sein, wie das Quadrat der Einzelwirkungen.

13. Die Beeinflussung der Ionisation eines H-Atoms, durch die eines anderen, kommt wohl auf zwei Wegen zustande.

Erstens zieht die bei der Dissoziation frei gewordene negative Ladung die H^+-Ionen an. Dieser elektrostatische Einfluss bewirkt, dass die Wasserstoffionenkonzentration in der Nähe des H-Atoms, dessen Dissoziation wir betrachten, grösser sein wird, als draussen in der Lösung. Berechnet man die Grösse dieser Abweichung und berücksichtigt dieselbe bei der weiteren Rechnung, so ergibt sich eine Theorie für den elektrostatischen Effekt.

Zweitens muss eine Wirkung durch die Atomkette bestehen. Es finden nämlich bei dem Ionisierungsvorgange intramolekulare Verschiebungen von Elektronen statt, die sich (mit abnehmender Stärke) über die Kette der zusammenhängenden Atome fortpflanzen und ein Anwachsen jener Kräfte bewirken, durch welche das andere H-Atom festgehalten wird. Es ist nicht möglich, diesen Effekt theoretisch zu berechnen; doch können Versuchsergebnisse andeuten, wie weitgehend in der Atomkette eine solche Wirkung zur Geltung kommt.

---

[1]) Abbot und Bray, Journ. Amer. Chem. Soc. **31**, 760 1909).

[2]) Frl. A. Unmach (unveröffentlicht).

Die elektrostatische Wirkung kann folgendermassen berechnet werden: Es seien r der Abstand zwischen dem dissoziierenden H-Atom und der bereits vorliegenden negativen Ladung und D die als unveränderlich angenommene Dielektrizitätskonstante.

Die Konzentration einer Molekülart beträgt an einer bestimmten Stelle, nach Boltzmann:

$$c \cdot e^{\frac{\varphi}{RT : N}}$$

(φ = die Arbeit, die geleistet werden muss, um ein Molekül von der betreffenden Stelle an die Stelle mit der Konzentration c zu befördern; R = Gaskonstante; T = absolute Temperatur; N = Avogadrosche Konstante).

Die elektrische Arbeit zur Entfernung eines H^+-Ions von einer negativen Ladung beträgt:

$$\varphi = \frac{\varepsilon^2}{Dr}$$

(ε = die elektrische Elementarladung). Ein negatives Ion ist daher von einer verdichteten Wasserstoffion-„Atmosphäre" umgeben, in der die Wasserstoffionenkonzentration (c_r) gemäss folgender Formel von dem Abstande (r) von der Ladung abhängig ist:

$$c_r = c \cdot e^{\frac{\varepsilon^2 N}{DRT \cdot r}}.$$

Bedeutet r die Entfernung zwischen Ladung und dem im einfach-geladenen Ion übrig gebliebenen H-Atom, so muss durch die elektrostatische Anziehung die Dissoziationskonstante (K) mit dem Faktor

$$e^{\frac{\varepsilon^2 N}{DRTr}}$$

vermindert, die Dissoziationszahl (p) dagegen mit dem Betrag

$$\log_{10} e^{\frac{\varepsilon^2 N}{DRTr}}$$

erhöht werden. Setzt man: $\varepsilon = 4{\cdot}774 \cdot 10^{-10}$, $N = 6{\cdot}06 \cdot 10^{23}$, $D = 80$, $R = 8{\cdot}35 \cdot 10^7$ und $T = 291$, so folgt für die Einwirkung auf die Dissoziationszahl:

$$\frac{3{\cdot}1}{r \cdot 10^8}.$$

14. Nehmen wir nun an, dass der Wert für n (Gesamtwirkung der Ionisation auf die Dissoziationszahl) ausschliesslich von der elektrostatischen Beeinflussung herrührt. Dann ist:

$$n = \frac{3{\cdot}1}{r \cdot 10^8}.$$

Tabelle 6 enthält die nach dieser Formel berechneten Zahlen für r. Um die Brauchbarkeit derselben beurteilen zu können, sind in Tabelle 7 eine Reihe von modernen Angaben über molekulare Abstände zusammengestellt; sie zeigen, dass die Grössenordnung der in der Tabelle 6 angeführten r-Werte ganz zufriedenstellend ist.

Tabelle 6.

Abstand der sauren Wasserstoffatome in einigen Säuren.

	n	r	a
Zweibas. Säuren C_8-C_{10}	0·40	$7{\cdot}8\cdot10^{-8}$ cm	$14{\cdot}0\cdot10^{-8}$ cm
Glutarsäure C_5	0·58	5·3	8·0
Bernsteinsäure C_4	0·82	3·8	6·5
Malonsäure C_3	2·29	1·35	5·0
Oxalsäure C_2	2·33	1·33	3·5
Kohlensäure	5·74	0·54	
Phosphorsäure	4·87	0·64	
Schwefelwasserstoff	7·28	0·43	

Tabelle 7.

Abstand zwischen den Mittelpunkten von:

K^+ und Cl^- im Kaliumchloridkristall	$3{\cdot}1\cdot10^{-8}$ cm
C „ C „ Diamant	1·52
C „ C „ Graphit	1·45 bzw. 3·41
H „ Cl in HCl	1·28
N „ N „ N_2	1·12
O „ O „ O_2	0·85
H „ H „ H_2	0·60
Radius des Bohrschen H-Atoms	0·55

Die für Bernsteinsäure und höhere Dikarbonsäuren gefundenen Werte können sogar als sehr gute gelten.

Ist die Ladung in der $-COOH$-Gruppe etwa 10^{-8} cm von dem Mittelpunkt des C-Atomes entfernt und beträgt der Abstand zwischen benachbarten Gliedern der C-Kette (wie im Diamant) $1{\cdot}5\cdot10^{-8}$ cm, so lässt sich die Entfernung zwischen den beiden Ladungen von Dikarbonsäureionen (gemessen durch die Atomkette) berechnen (a in Tabelle 6).

Der Unterschied zwischen a und r besitzt bei Bernsteinsäure und bei den höheren Säuren eine solche Grösse, dass er durch die gebogene Form der Kohlenstoffkette zwanglos erklärt werden kann.

Hier besteht also keine oder höchstens eine schwache Wirkung durch die Atomkette.

Für Malon- und Oxalsäure und noch mehr für Kohlensäure, Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff sind die r-Werte (Tabelle 6) zu klein (vgl. Tabelle 7). So ergab sich für Malonsäure und Oxalsäure r = etwa $1{\cdot}34 \cdot 10^{-8}$ cm, während man bestimmt 3 bis $4 \cdot 10^{-8}$ cm erwarten könnte. Hier muss also eine merkbare Wirkung durch die Atomkette vorhanden sein.

Dass die Atomkettenwirkung nur dann kräftig ist, wenn die Ionisierung an einem α- oder β-Kohlenstoffatom stattfindet, steht im besten Einklang mit bekannten Beobachtungen über die Einwirkung von Substituenten auf organische Säuren. Wird durch Eintritt von $-OH$, $-COOH$, $-Cl$ die Stärke der Säure erhöht, so muss dies auf einer Wirkung durch die Atomkette beruhen; jedenfalls fehlt es hier an einem elektrostatischen Effekt. Diese Substituenten wirken nur in α- oder β-Stellung kräftig. Wenn der Eintritt eines neuen Karboxyls in δ-, ε- oder in eine noch entferntere Stellung die Dissoziationszahl einer Fettsäure von etwa 4·9 auf etwa 4·6 herabdrückt (vgl. p_1 in Tabelle 1), so ist dies nicht auf eine Atomkettenwirkung, sondern auf die statistische Wirkung (Anwesenheit von zwei Karboxylen: 0·3) zurückzuführen.

15. Die vorangehenden Entwicklungen haben gezeigt, dass das Entfernen eines H^+-Ions von einem Karboxyl Elektronenverschiebungen hervorruft, die sich vom Karboxyl durch die Atomkette fortpflanzen und von ähnlicher Grösse sind, wie Verschiebungen, die durch Eintritt von $-OH$, $-COOH$ oder $-Cl$ in eine organische Säure verursacht werden. Hieraus folgt, dass die Bindungsweise des Wasserstoffions bei weitem nicht ausschliesslich elektrostatischer Natur (nach Kossel) sein kann. Mit dieser Bindung muss eine sehr bedeutende Deformation[1]) des Karboxyls verknüpft sein, ja es scheint mir, dass die Atomkettenwirkung so gross ist, dass sie der Bindung des H^+-Ions im Karboxyl geradezu einen homöopolaren Charakter verleiht. Hierfür sprechen auch die durchgreifenden optischen Veränderungen, welche nach Hantzsch und Schäfer die Ionisation von Karbonsänren begleiten.

16. Die zweibasische Natur des Phenolphthaleins beruht auf der Anwesenheit von zwei Phenolhydroxylen, die — in p-Stellung zu demselben C-Atom — in verschiedenen Benzolringen stehen. Setzt

[1]) Vgl. Fajans, Die Naturwissenschaften **1923**, 165.

man den Durchmesser dieser Ringe zu $3 \cdot 10^{-8}$ cm, die Entfernung zwischen zwei einfach verbundenen C-Atomen zu $1{\cdot}5 \cdot 10^{-8}$ cm, den Abstand zwischen C und O zu $1{\cdot}10^{-8}$ cm und berücksichtigt die gewölbte Form der Kohlenstoffkette, so kann der Abstand zwischen den sauren H-Atomen auf $8 \cdot 10^{-8}$ cm geschätzt werden, also wie in den Dikarbonsäuren mit C_9 und C_{10}. Hieraus ergeben sich:

$$n = \text{etwa } 0{\cdot}4; \quad p_2 - p_1 = n + \log 4 = 1{\cdot}0.$$

Wenn dem die Messungen von Rosenstein[1]) widersprechen (er fand $p_2 - p_1 = 0{\cdot}61$), so dürfen wir hieraus nicht mit Adams[2]) auf eine voneinander unabhängig verlaufende Dissoziation der beiden H-Atome schliessen. Vielmehr muss der Sachverhalt damit in Zusammenhang gebracht werden, dass das doppeltgeladene Phenolphthaleinion eine Umlagerung durchgemacht hat, die sich durch die rote Farbe des Ions verrät. Die ungefähre Menge des in die rote Form umgewandelten, doppeltgeladenen Ions kann aus der Differenz von 1·0 und 0·61 berechnet werden. Macht man die Annahme, dass 60% umgelagert und 40% unverändert geblieben sind, so wächst der Wert von p_2 für die nicht umgelagerte Form um $-\log 0{\cdot}4$ ($= 0{\cdot}40$), und es wird

$$n = 0{\cdot}61 + 0{\cdot}40 = 1{\cdot}01$$

erhalten, eine Zahl, die mit der erwarteten (1·0) gut übereinstimmt.

17. Aus unseren Betrachtungen geht hervor, dass die Wirkung der Ionisation eines Wasserstoffatoms auf die Dissoziation eines anderen H-Atoms berechnet werden kann, indem man die gewöhnliche Dielektrizitätskonstante des Wassers, 80, benutzt, vorausgesetzt, dass die H-Atome so weit voneinander stehen, dass keine Atomkettenwirkung bemerkbar ist. Dieses Ergebnis ist von bedeutendem Interesse.

Eine Rechnung mit der gewöhnlichen Dielektrizitätskonstante ist nämlich theoretisch nur dann einwandfrei, wenn sich viele Wassermoleküle zwischen den Ladungen befinden, deren gegenseitige Beeinflussung ermittelt werden soll. Das obige Resultat zeigt aber empirisch, dass man auch dann so verfahren darf, wenn der Abstand zwischen den Ladungen nur von molekularer Grösse ist, d. h. wenn nur wenige Wassermoleküle im Zwischenraume Platz haben.

In neueren Arbeiten wird gewöhnlich eine vollständige Ionisierung der starken Elektrolyte angenommen. Die früher als unvollständige Dissoziation gedeuteten Effekte werden als Folgen von interionaren elektrischen Kräften erklärt.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **34**, 1117 (1912).
[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 1503 (1916).

In einer vor kurzem abgeschlossenen Arbeit[1]) fand ich, dass man zu richtigen Resultaten kommt, wenn man mit der gewöhnlichen Dielektrizitätskonstante des Wassers rechnet, sogar dann, wenn die Ionen einander berühren, also unter Umständen, wo sich überhaupt kein Wasser im Zwischenraume befindet. Aus der Abnahme der osmotischen Wirkung der Ionen bei steigender Konzentration konnte mit dieser Voraussetzung ihr Durchmesser berechnet werden und zwar in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der röntgenspektroskopischen Untersuchung von Kristallgittern. Das bei dem Studium der mehrbasischen Säuren gewonnene Resultat bildet eine wertvolle Stütze für die Zulässigkeit jenes Rechnungsverfahrens.

Auf eine diesbezügliche theoretische Erklärung soll hier nicht eingegangen werden, es sei nur folgendes bemerkt: Die für sehr kleine Abstände erwartete Abnahme der Dielektrizitätskonstante wird vielleicht mehr oder minder dadurch kompensiert, dass wir die abstossenden Kräfte, die bei einer starken Annäherung der Ionen auftreten, nicht berücksichtigt haben. Berühren einander die Ionen, so werden diese Kräfte so stark, dass sie die elektrostatische Anziehung gänzlich aufheben. Eine solche Betrachtung macht zwar die Zulässigkeit des besprochenen Verfahrens verständlich, deutet aber gleichzeitig an, dass dasselbe nur den Charakter einer groben Annäherung besitzt.

[1]) Erscheint in der Zeitschr. f. anorg. und allgem. Chemie.

Zur kinetischen Begründung der chemischen Affinität.

Von

J. K. Syrkin.

(Eingegangen am 16. 6. 23.)

Bekanntlich kann man bei Benutzung der phänomenologischen Methode der klassischen Thermodynamik mit Hilfe der Zustandsfunktionen, wie Entropie oder thermodynamisches Potential, die Beständigkeit der Gleichgewichtskonstante der chemischen Reaktion beweisen, da der Gleichgewichtszustand durch bestimmte Werte genannter Funktionen charakterisiert wird und zwar durch das Maximum der Entropie oder das Minimum der freien Energie. Im letzten Falle bestimmen wir die Arbeit der Affinität als maximale, abhängig nur von den Koordinaten der den Zustand charakterisierenden Anfangs- und Endpunkte, aber unabhängig vom Wege.

Diese Methode gibt die Möglichkeit einer strengen Ableitung der Affinitätskonstanten K; sie ist genauer als die kinetische, welche das Gleichgewicht nach Merkmalen gleicher Geschwindigkeit direkter und umgekehrter Reaktion bestimmt.

In Wirklichkeit stösst die gewöhnliche kinetische Methode, indem sie die Grösse der Konstanten, ausgehend aus der Stosszahl der reagierenden Moleküle, angibt, auf grosse Schwierigkeiten, wenn angenommen wird, dass alle Moleküle aktiv sind und dass bei den Stössen eine Reaktion zustande kommt. Die Stosszahlen der Moleküle sind den Geschwindigkeiten proportional, welche ihrerseits laut der kinetischen Gastheorie der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional sind. Die Erhöhung der Temperatur um etwa

10° muss also die Reaktion nur unbedeutend beschleunigen, die Versuche ergeben aber im Mittel eine doppelte Vergrösserung der Geschwindigkeit.

Dank diesem Umstande hat sich eine scharfe Trennung zwischen chemischer Statik, bei welcher die kinetische Methode zum richtigen Resultat führt, — und Kinetik, bei welcher dieselben Folgerungen zum Widerspruch führen — herausgebildet.

Schliesslich wurde die Lehre von der chemischen Affinität für gewöhnlich mit der Statik verbunden, während es a priori klar ist, dass die Geschwindigkeit des Prozesses ebenfalls charakteristisch für die Affinität sein muss.

Es gibt eine ganze Reihe von Versuchen von Boltzmann[1], Jäger[2], Natanson[3] und anderen, die Konstante von Guldberg und Wooge kinetisch zu begründen. Das sind hauptsächlich Versuche der Anwendung auf Spezialfälle; im besonderen auf Dissoziation; ihre Eigentümlichkeit ist, dass ihre Ableitungen ärmer sind als die thermodynamischen. Abseits steht die Arbeit von Sackur[4], welcher für einen Fall unter Benutzung der statischen Methode zur Bestimmung der Entropie nach Boltzmann-Planck die Ableitung der Isochore angibt. Zu erwähnen ist die Arbeit von Woinitsch-Sianoschenzki[5], welcher die Formel von Guldberg und Waage aus der Wahrscheinlichkeitstheorie abgeleitet hat. Die Arbeitsmethode ist sehr einfach und elegant, aber leider sind die Resultate ungenügend und die Grösse der Konstante wird nur durch Molekularkoeffizienten bestimmt. Ausserdem gibt die angegebene kinetische Darstellung weniger als die phänomenologisch-thermodynamische und das ist ihr Mangel. In Wirklichkeit hat die Theorie des Mechanismus der Erscheinung dann einen Wert, wenn sie mehr gibt oder mindestens ebensoviel wie die beschreibende Methode.

Nehmen wir an, eine umkehrbare chemische Reaktion gehe nach der stöchiometrischen Gleichung

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \cdots \rightleftarrows n'_1 A'_1 + n'_2 A'_2 + \cdots \qquad (1)$$

vor sich; nehmen wir weiterhin an, dass Gleichgewichtszustand eingetreten ist, bei welchem einige Werte der Konzentrationen aller beteiligten Stoffe erreicht sind, welche sich mit der Zeit nicht ändern.

[1] Wied. Ann. **22**, 68 (1884); Vorles. über Gasth. II. Teil, S. 177.
[2] Wiener Ber. **100**, 1182 (1891); **104**, 671 (1895).
[3] Ann. d. Physik **38**, 288 (1889).
[4] Ann. d. Physik **36**, 958 (1911).
[5] Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. **40**, 1676 (1908).

Wir nehmen an, dass die Reaktion wie nach der einen so auch nach der anderen Seite effektuiert wird bei Zusammenstössen entsprechender Moleküle in Mengen, die durch die stöchiometrische Gleichung (1) ausgedrückt sind. Ferner wird das Gleichgewicht als dynamisches angesehen, d. h. der Prozess erstirbt nicht, sondern die gegenseitig umgekehrten Reaktionen kompensieren sich, folglich die Konzentrationen sich nicht ändern.

Weiterhin nehmen wir an, dass nicht alle Zusammenstösse entsprechender Moleküle [Gleichung (1)] zur Reaktion führen, d. h. nicht alle Moleküle aktiv sind. Von jeder Art Moleküle ist immer nur ein Bruchteil α aktiv. Wenn also die Konzentration der Moleküle gegebener Gattung gleich N Grammol ist, so ist die Zahl der aktiven Moleküle dieser Gattung gleich αN. Nur der Zusammenstoss der aktiven Moleküle jeder Gattung in Mengen, welche durch die Koeffizienten der Gleichung (1) ausgedrückt wurden, führt zur Reaktion. Berechnen wir jetzt die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses von n_1 aktiven Molekülen der Gattung A_1 mit n_2 aktiven Molekülen der Gattung A_2 usw. Wir führen die Rechnung analog wie Woinitsch-Sianoschentzki mit dem Unterschiede, dass wir nur die aktiven Zusammenstösse in Betracht ziehen.

Es sei N_1 die Konzentration des Stoffes A_1; N_2 die des Stoffes A_2 usw. Die Zahlen der aktiven Moleküle sind gleich $\alpha_1 N_1$, $\alpha_2 N_2 \cdots$ $\alpha'_1 N'_1$, $\alpha'_2 N'_2 \cdots$

Es sei ferner

$$\left.\begin{aligned} N_1 + N_2 + \cdots &= N_I \\ N'_1 + N'_2 + \cdots &= N' \\ N_I + N' &= N \\ n_1 + n_2 + \cdots &= n \\ n'_1 + n'_2 + \cdots &= n' \\ \alpha_1 N_1 + \alpha_2 N_2 + \cdots &= A_1 \\ \alpha'_1 N'_1 + \alpha'_2 N'_2 + \cdots &= A' \end{aligned}\right\} \qquad (2)$$

Die Grössen von α, oder wie wir sie fernerhin nennen wollen, die Aktivitätskoeffizienten sind Brüche; sie sind unabhängig von der Konzentration und erscheinen als Funktionen der Temperatur, worüber weiter die Rede sein wird.

Die Wahrscheinlichkeit des Zusammenstosses von n Molekülen der Stoffe der linken Seite der Gleichung (1) wird sich als Produkt folgender vier Wahrscheinlichkeiten ausdrücken:

1. Die Wahrscheinlichkeit w_1 der Zusammenstösse von n Molekülen,

2. die Wahrscheinlichkeit w_2, dass die Zusammenstösse von n Molekülen sich auf die Stoffe der linken Seite der Gleichung (1) beziehen,

3. die Wahrscheinlichkeit w_3, dass diese Zusammenstösse zwischen den aktiven Molekülen eintreten werden und

4. die Wahrscheinlichkeit w_4, dass diese Zusammenstösse zwischen Stoffen in einer Anzahl entsprechend der linken Seite der Gleichung (1) eintreten werden.

Mithin ist

$$W = w_1 w_2 w_3 w_4.$$

Bezeichnet man mit S die Zahl aller möglichen Fälle der Zusammenstösse, so ist

$$w_1 = \frac{C_N^n}{S},$$

wo C_N^n die Zahl der Kombinationen aus der gesamten Anzahl der Moleküle N zu n bedeutet, so dass w_1 durch das Verhältnis der Zahl der möglichen Fälle, bei welchen der Zusammenstoss von n Molekülen zustande kommt, zur Zahl aller denkbar möglichen Fälle beliebiger Zusammenstösse, ausgedrückt wird.

Ebenso bekommen wir für w_2

$$w_2 = \frac{C_{N_I}^n}{C_N^n}.$$

Hier bedeutet $C_{N_I}^n$ die Zahl der Kombinationen von N_I zu n und w_2 wird bestimmt als Verhältnis der Zahl der möglichen Kombinationen von N_I, das ist die Anzahl der Moleküle auf der linken Seite der Gleichung (1) zur Zahl aller möglichen Kombinationen nach n.

Weiter erhalten wir für w_3

$$w_3 = \frac{C_{A_1}^n}{C_{N_I}^n}.$$

Für das Zustandekommen der Reaktion ist es erforderlich, dass von n sich stossenden aktiven Molekülen n_1 der Gattung A_1 angehören; n_2 der Gattung A_2 usw. Den Grad der relativen Wahrscheinlichkeit von allen Kombinationen der Zusammenstösse von n Molekülen erhalten wir durch Zerlegung des Newtonschen Polynomes, in welchem das Vielglied, welches gleich der Summe aller Wahrscheinlichkeiten $= 1$ in die n-te Potenz erhoben wird, wo n die Zahl der gleichzeitig sich stossenden Moleküle ist.

Das Polynom schreibt sich so

$$\left(\frac{\alpha_1 N_1}{A_1}+\frac{\alpha_2 N_2}{A_1}+\cdots\right)^n.$$

Die Wahrscheinlichkeit, das von n sich stossenden Molekülen n_1 der Gattung A_1, n_2 der Gattung A_2 angehören usw., lässt sich durch folgendes Glied der Zerlegung ausdrücken:

$$w_4 = \frac{n!(\alpha_1 N_1)^{n_1}(\alpha_2 N_2)^{n_2}}{A_1^n n_1! n_2!}.$$

Wenn wir beachten, dass

$$W = w_1 w_2 w_3 w_4$$

ist, erhalten wir

$$W = \frac{C_N^n C_{N_1}^n C_{A_1}^n n!(\alpha_1 N_1)^{n_1}(\alpha_2 N_2)^{n_2}}{S C_N^n C_{N_1}^n A_1^n n_1! n_2! \cdots} = \frac{C_{A_1}^n n!(\alpha_1 N_1)^{n_1}(\alpha_2 N_2)^{n_2}}{S A_1^n n_1! n_2!}.$$

Da n im Verhältnis zu A_1 verschwindend klein ist, so können wir statt

$$C_{A_1}^n = \frac{A_1^n}{n!}$$

schreiben.

Endgültig erhalten wir

$$W = \frac{(\alpha_1 N_1)^{n_1}(\alpha_2 N_2)^{n_2}\cdots}{S n_1! n_2! \cdots}.$$

Auf demselben Wege erhalten wir für die Zusammenstösse der Moleküle der rechten Seite der Gleichung (1) entsprechend

$$W' = w_1' w_2' w_3' w_4',$$

$$W' = \frac{(\alpha_1' N_1')^{n_1'}(\alpha_2' N_2')^{n_2'}\cdots}{S n_1'! n_2'! \cdots}.$$

Da die Reaktionen, welche von rechts nach links gehen und von links nach rechts von der Wahrscheinlichkeit entsprechender Zusammenstösse abhängen, so müssen für den Gleichgewichtszustand diese Wahrscheinlichkeiten gleich sein.

Oder

$$W = W'$$

und folglich

$$\frac{(\alpha_1 N_1)^{n_1}(\alpha_2 N_2)^{n_2}}{S n_1! n_2!} = \frac{(\alpha_1' N_1')^{n_1'}(\alpha_2' N_2')^{n_2'}}{S n_1'! n_2'!}.$$

Wir bekommen

$$\frac{N_1^{n_1} N_2^{n_2}\cdots}{N_1'^{n_1'} N_2'^{n_2'}\cdots} = \frac{n_1! n_2!}{n_1'! n_2'!}\cdot\frac{\alpha_1'^{n_1'}\alpha_2'^{n_2'}\cdots}{\alpha_1^{n_1}\alpha_2^{n_2}\cdots} = K. \qquad (3)$$

Die Gleichung (3) zeigt aufs anschaulichste die Beständigkeit von K, der Konstante von Guldberg und Waage und ihre Unabhängigkeit von der Konzentration. Die Koeffizienten n_1, n_2, n'_1, n'_2 sind konstante Grössen, die nur durch die Art der stöchiometrischen Gleichung (1) bestimmt werden; was die Aktivitätskoeffizienten α_1, α_2, α'_1, α'_2 betrifft, so sind das konstante Grössen (Bruchzahlen), welche zeigen, welcher Teil der Moleküle bei gegebener Temperatur Reaktionsfähigkeit besitzt. α_1 $\alpha_2 \cdots$ sind Funktionen der Temperatur

$$\alpha = f(T).$$

Weiter unten werden wir diese Funktionen genauer kennen lernen.

Gleichung (3) zeigt, dass für den Fall, wenn alle Moleküle aktiv sind, d. h. α_1, α_2, α'_1, $\alpha'_2 = 1$ ist, wird die Gleichgewichtskonstante nur durch die Molekularkoeffizienten der stöchiometrischen Gleichung bestimmt und wird für alle Reaktionen, wo diese Koeffizienten gleich sind, dieselbe sein. D. h., das nur durch Annehmen der Aktivitätskoeffizienten die Konstante individualisiert werden kann, und nur auf solchem Wege kann man die verschiedenen Werte, die sie in Wirklichkeit hat, aufklären. Das Gesetz von Guldberg und Waage erscheint als Folge des Gesetzes der grossen Zahlen, inwieweit wir annehmen, dass der Gleichgewichtszustand durch gleiche Wahrscheinlichkeit und gleiche Geschwindigkeit der direkten und umgekehrten Reaktion bestimmt wird.

Um die Frage über die Abhängigkeit der Reaktionskonstanten von der Temperatur klar zu legen, muss man die Aktivitätskoeffizienten α_1, $\alpha_2 \cdots$ näher charakterisieren, wozu wir jetzt übergehen wollen.

Wir betrachten die bei der Reaktion beteiligten Moleküle nach einem gewissen energetischen Merkmal. Aktiv sind nur die Moleküle, deren Energiegrösse nicht kleiner ist als ein gewisses Minimum. Man kann die Moleküle als Oszillatoren betrachten, der Einfachheit halber betrachten wir sie als lineare. Die statistische Mechanik gibt für die Wahrscheinlichkeit dw, dass die Energie des linearen Oszillators bei der Temperatur T zwischen Werten E und $E + dE$ liegt, den Ausdruck

$$dw = \frac{1}{E_0} e^{-\frac{E}{E_0}} dE. \tag{4}$$

Hier ist E_0 die mittlere Energie, welche für unseren Fall (zwei Freiheitsgrade) so ausgedrückt wird

$$E_0 = \frac{RT}{N_0}, \tag{5}$$

wo R die Gaskonstante, N_0 die Avogadrosche Zahl ist.

Wir rechnen zu den aktiven Molekülen jeder Gattung diejenigen, deren Energie gleich oder grösser als eine gewisse Grösse q ist.

Die Zahl solcher Moleküle, wie aus Gleichung (4) leicht ersichtlich, ist

$$\frac{N}{E_0}\int_q^\infty e^{-\frac{E}{E_0}}\,dE = Ne^{-\frac{q}{E_0}}, \tag{6}$$

wenn N die Gesamtzahl des gegebenen Moleküle ist. Gleichung (6) gibt uns die Zahl der aktiven Moleküle, welche gleich αN sind.

Somit erhalten wir

$$\alpha = e^{-\frac{q}{E_0}}.$$

Substituieren wir E_0 aus der Gleichung (5), so erhalten wir

$$\alpha = e^{-\frac{qN_0}{RT}}.$$

Auf diese Art werden entsprechend alle Aktivitätskoeffizienten bestimmt

$$\left.\begin{aligned} \alpha_1 &= e^{-\frac{q_1 N_0}{RT}},\\ \alpha_2 &= e^{-\frac{q_2 N_0}{RT}},\\ \alpha_1' &= e^{-\frac{q_1' N_0}{RT}},\\ &\cdots\cdots\\ &\cdots\cdots \end{aligned}\right\} \tag{7}$$

Es ist leicht ersichtlich, dass der Übergang vom linearen Oszillator zum Oszillator mit m Freiheitsgraden keine nennenswerte Änderung hervorruft.

Was die Grössen q_1, q_2 ··· betrifft, so können wir sie jetzt nicht näher charakterisieren; es scheint uns, dass wir hier unmittelbar vor der Frage stehen, auf welche in Zukunft die Theorie des Aufbaues der Materie die Antwort geben wird.

Wenn wir in der Gleichung (3) anstelle von α_1 α_2 ··· ihre Werte aus Gleichung (7) substituieren, so erhalten wir

$$K = \frac{n_1!\,n_2!}{n_1'!\,n_2'!}\,e^{-\frac{N_0}{RT}(n_1'q_1' + n_2'q_2' - n_1q_1 - n_2q_2\cdots)}. \tag{8}$$

Für die mittlere Energie eines aktiven Moleküls bekommen wir

$$\frac{\int_q^\infty Ee^{-\frac{E}{E_0}}\,dE}{\int_q^\infty e^{-\frac{E}{E_0}}\,dE} = q + E_0.$$

Nach dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik ist die Differenz der Molekülenergien der rechten und linken Seite der Gleichung (1) gleich der Wärmetönung der Reaktion Q

$$N_0(n'_1q'_1 + n'_1E_0 + n'_2q'_2 + n'_2E_0 \cdots - n_1q_1 + n_1E_0 - n_2q_2 - n_2E_0 \cdots) = Q.$$

Substituieren wir die letzte Gleichung in (8), so erhalten wir

$$K = \frac{n_1!\,n_2!}{n'_1!\,n'_2!}\, e^{-\frac{Q - N_0E_0(n'_1 + n'_2 - n_1 - n_2)}{RT}}.$$

Oder

$$K = \frac{n_1!\,n_2!}{n'_1!\,n'_2!}\, e^{-\frac{Q}{RT} - \Sigma n}, \tag{9}$$

wo Σn die algebraische Summe entsprechender Molekularkoeffizienten der Gleichung (1) ist.

Hieraus

$$\lg k = \ln \frac{n_1!\,n_2!}{n'_1!\,n'_2!} - \frac{Q}{RT} - \Sigma n \tag{10}$$

und weiterhin

$$\frac{d\lg k}{dT} = \frac{Q}{RT^2}. \tag{11}$$

Wir bekommen also die Gleichung der Isochore für den allgemeinen Fall auf rein kinetischem Wege.

Auf gewöhnlichem nicht kinetischem Wege erhielt man die Gleichung (10) als die integrierte Formel der Isochore (11) bei Q unabhängig von der Temperatur und an Stelle des Gliedes

$$\ln \frac{n_1!\,n_2!}{n'_1!\,n'_2!} - \Sigma n$$

erhielt man eine unbestimmte Integrationskonstante. Wie ersichtlich, erhält die unbestimmte Integrationskonstante einen physikalischen Begriff vom Standpunkt der Molekularstatistik.

In unserer Ableitung der Isochore blieben wir in den Grenzen der klassischen Grundzüge der statistischen Mechanik.

Es ist leicht zu sehen, dass wir Gleichung (6) lösen könnten, indem wir Quantenbedingungen einführten und annehmen, dass die Energie sich sprungweise ändert und zwar nach $h\nu$, wo h die Planck-sche Konstante und ν die Schwingungszahl der die Reaktion bedingenden Oszillatoren ist. Wenn man annimmt, dass chemisch aktiv nur diejenigen Moleküle sind, deren Energie $mh\nu$ ist (m eine ganze Zahl) und in den Grenzen von $(m+1)h\nu$ bis $mh\nu$ integriert, so erhält man

$$\alpha = e^{-\frac{mhv}{E_0}}\left(1 - e^{-\frac{hv}{E_0}}\right)$$

als Quantenaktivitätskoeffizient[1]).

Wir wollen zeigen, dass oben genannte Grundzüge ausreichen zur Erhaltung von Ableitungen, welche sich auf die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen beziehen, was rein thermodynamisch nicht erreicht werden kann. Die Möglichkeit der Vereinigung der chemischen Statik und Kinetik zeugt von der wichtigen Bedeutung des kinetischen Bildes der chemischen Affinität.

Die Hauptaufgabe der Theorie der chemischen Kinetik muss die Klarlegung der Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit als Funktion der Temperatur sein. Unter Benutzung der kinetischen Gastheorie und unter Zulassung, dass die Geschwindigkeit durch die Zusammenstösse aller entsprechenden Moleküle bestimmt wird, ist es unmöglich, die enorme Bedeutung des Temperaturkoeffizienten der Reaktionsgeschwindigkeit zu erklären.

Es gibt eine ganze Reihe empirischer Formeln; in einzelnen von ihnen ist ein grosses Erfahrungsmaterial niedergelegt. In diesen Formeln wird das Wachsen von k mit der Temperatur durch eine expotentiale Funktion gegeben. Von den zeitgenössischen Forschern auf dem Gebiete des Mechanismus der chemischen Kinetik sind hervorzuheben Goldschmidt[2]), Krüger[3]), Trautz[4]), March[5]), Herzfeld[6]) und andere.

Wir brauchen keine neuen suplementären Annahmen zu denen, die uns zu der kinetischen Ableitung der Isochore geführt haben, hinzuzufügen. Sie sind genügend, um die chemische Kinetik zu begründen und einen Ausdruck für die Geschwindigkeit als Temperaturfunktion zu erhalten.

Da die Reaktion durch den Zusammenstoss entsprechender aktiver Moleküle stattfindet, so muss man, um die Geschwindigkeit zu finden,

---

[1]) Ziehe Herzfeld, Ann. d. Physik **59**, 635 (1919).

[2]) Physik. Zeitschr. **10**, 206 (1909).

[3]) Gött. Nachr. 1908.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **64**, 53 (1908); **66**, 496 (1909); **67**, 92 (1909); **68**, 295 und 637 (1910); **74**, 746 (1910); **76**, 129 (1911); Zeitschr. f. Elektrochemie **15**, 692 (1909); **18**, 513 und 908 (1912); **21**, 121 (1915); **22**, 104 (1916); Zeitschr. f. anorg. u. allgem. Chemie **88**, 285 (1914); **93**, 177 (1915); **95**, 95 (1916); **97**, 113, 127, 241 (1917); **96**, 1 (1916); **104**, 164 (1918); Elster und Geitel-Festschrift, S. 333 (1915); Ber. Heidelb. Ak., Abt. A, 1915, 2. Abh.; 1917, Abt. A, 3. Abh.

[5]) Physik. Zeitschr. **18**, 53 (1917).

[6]) Ann. d. Physik **59**, 635 (1919); Physik. Zeitschr. **6**, 186 (1921).

die Zahl solcher aktiven Zusammenstösse bestimmen. Auf diese Weise erhalten wir ein mechanisches Modell der Erscheinung. Die Reaktionsgeschwindigkeit, nach einem solchen Verfahren berechnet, bezieht sich wie auf den Gesamtprozess so auch auf seine Einzelheiten. Effektiv, wenn einige Reaktionen, wie man denken kann, sich durch Zwischenprodukte verwirklichen, wie es beispielsweise bei den Reaktionen von Bodenstein und Lind[1]), Jahn[2]) und anderen der Fall ist, — so bezieht sich unser Mechanismus auch auf die Zwischenreaktion.

Eine Reaktion n-ter Ordnung erfolgt beim Zusammenstosse von n aktiven entsprechenden Molekülen. Den Stoss von n Molekülen sehen wir dann als erfolgt an, wenn diese n Moleküle sich in einem gewissen Volumen σ befinden, das wir Reaktionsvolumen nennen können. Dieses Volumen ist sehr klein und wenn entsprechende Moleküle in Mengen, die durch die stöchiometrische Gleichung ausgedrückt sind, in dasselbe gelangen, erfolgt die Reaktion. Diese Bedingung der Koexistenz von n Molekülen in der Reaktionssphäre ist für die Reaktion erforderlich.

Die Frage von der Zahl der Zusammenstösse von n Molekülen ist von uns in einer anderen Arbeit[3]) gelöst worden, auf die wir hier nur hinweisen können. Wir führen nur die Formel an, zu der wir gelangt sind

$$V = \frac{(\alpha_1 N_1)^{n_1}(\alpha_2 N_2)^{n_2} \cdots \sigma^{n-1}}{n_1!\, n_2! \cdots r} \quad \sqrt{0{,}(8)\,\pi R T} \quad \sqrt{\frac{\frac{n_1}{M_1} + \frac{n_2}{M_2} + \cdots}{n_1 + n_2 + \cdots}}. \qquad (12)$$

Hier bedeutet σ die Stossphäre, im vorliegenden Falle die Reaktionssphäre von Radius r; α_1, α_2 sind die Aktivitätskoeffizienten; N_1, N_2 die Anzahl der entsprechenden Moleküle in der Volumeinheit; n_1, n_2 Grössen, welche angeben, wieviel Moleküle entsprechender Gattung zusammenstossen, in unserem Falle sind es die Koeffizienten der stöchiometrischen Gleichung (1); n ist die Summe von $n_1 + n_2 \cdots$; M_1, M_2 = Molekulargewichte; R = Gaskonstante; T = absolute Temperatur; V die Zahl der Zusammenstösse, in unserem Falle die Zahl der stattgehabten Reaktionen pro Zeiteinheit.

Wenn wir in Gleichung (12) an Stelle von α die entsprechenden Werte, die wir in der Untersuchung vom Gleichgewicht fanden, sub-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **57**, 168 (1906).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **48**, 260 (1906).

[3]) Ber. d. Polytechn. Instituts Iwanowo Wosnessensk, Bd. 7, S. 143; auch Physik. Zeitschr. dieses Jahres.

stituieren, und wenn wir von der Zahl der Moleküle zu Grammolkonzentrationen übergehen, so erhalten wir

$$V = \frac{\sqrt{0,(8)\pi RT}\,\sigma^{n-1}}{n_1!\,n_2!\,r}\; N_0^n\, C_1^{n_1} C_2^{n_2} \sqrt{\frac{\frac{n_1}{M_1}+\frac{n_2}{M_2}\cdots}{n_1+n_2\cdots}}\; e^{-\frac{q}{RT}}, \qquad (13)$$

wo N_0 Avogadrosche Zahl ist und C_1, C_2 Konzentrationen ensprechender Stoffe bedeuten.

Die chemische Kinetik ergibt

$$-\frac{dC}{dt} = K C_1^{n_1} C_2^{n_2} \cdots \qquad (14)$$

Aus Gleichung (13) und (14) erhalten wir

$$K = \frac{\sqrt{0,(8)\pi R}\,\sigma^{n-1}}{n_1!\,n_2!\,r}\; N_0^{n-1} \sqrt{\frac{\frac{n_1}{M_1}+\frac{n_2}{M_2}\cdots}{n_1+n_2}}\; \sqrt{T} e^{-\frac{q}{RT}} \qquad (15)$$

für die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante.

In Gleichung (15) ist die gesamte chemische Dynamik in allgemeiner Form für Prozesse beliebiger Form ausgedrückt.

Den Wert von K für die bimolekulare Reaktion erhält man aus ihr als Spezialfall, wenn $\sigma = \frac{4}{3}\pi s^3$, wo s die Entfernung der Schwerpunkte zweier Moleküle im Moment des Zusammenstosses ist.

Wir bekommen

$$K = 2 s^2 N_0 \sqrt{2\pi RT} \sqrt{\frac{M_1+M_2}{M_1 M_2}}\, e^{-\frac{q}{RT}} \qquad (16)$$

für alle Reaktionen zweiter Ordnung.

Wenn wir berücksichtigen, dass für jeden individuellen Prozess der erste Teil der Gleichung (15) als konstant angenommen werden kann, so erhalten wir

$$K = A \sqrt{T} e^{-\frac{q}{RT}}.$$

Hierdurch erklärt sich die Anwendung und die Form der empirischen Formeln, die für die chemische Kinetik von mehreren Autoren gegeben wurden.

Nimmt man mit Nernst[1]) an, dass „als letztes Ziel der Verwandtschaftslehre die Aufgabe bezeichnet werden muss, die bei den stofflichen Umwandlungen wirkenden Ursachen auf physikalisch wohlerforschte zurückzuführen“ — so scheint es uns, dass das kinetische

[1]) Theoret. Chemie, S. 511 (1921).

Bild uns diesem Ziel näher bringt. Auf diesem Wege erzielt man in erster Linie die Einheit der chemischen Statik und Kinetik; beide Teile basieren auf den gleichen Grundzügen der kinetischen Molekulartheorie. Im gegebenen Falle geht die Klarlegung des Mechanismus des Prozesses weiter als die thermodynamisch-phänomenologische Behandlung der Frage. In Wahrheit kann die klassische Thermodynamik kein monistisches Bild des chemischen Gleichgewichts und der Reaktionsgeschwindigkeit geben. Indem sie den ersten Teil der Aufgabe löst, ist sie der zweiten Hälfte gegenüber machtlos. Der Mechanismus der Erscheinung greift weiter um sich.

Zusammenfassung.

Das kinetische Bild der chemischen Affinität kann aufgebaut werden

1. auf dem Modell der Molekularzusammenstösse berechnet nach dem Gesetze der grossen Zahlen,

2. bei der Voraussetzung, dass nicht alle Moleküle aktiv erscheinen, sondern nur ein Teil derselben, welcher nach einem gewissen energetischem Merkmale bestimmt wird und abgeleitet wird auf Grund von Sätzen der statistischen Mechanik.

Es wird eine Formel für chemisches Gleichgewicht abgeleitet [Gleichung (10)].

Es wird eine Formel für chemische Kinetik der Reaktionen beliebiger Ordnung (2 und höhere) abgeleitet [Gleichung (15)].

Iwanowo-Wosnessensk (Russland), Polytechnisches Institut.

Eine Differentialmethode zur Messung kleiner Drucke mittels der Wärmeleitung.

Von

Walter Daudt.

(Mit 8 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 16. 6. 23.)

Aus der kinetischen Gastheorie ergibt sich für den Koeffizienten k der Wärmeleitfähigkeit[1]:

$$k = \text{const} \cdot \eta \cdot c_v,$$

wo η den Koeffizienten der inneren Reibung, c_v die spezifische Wärme bei konstantem Volumen bedeuten. Die Wärmeleitungskonstante ist also unabhängig vom Druck des Gases und ändert sich, wie die innere Reibung, mit der Temperatur. Dieses wurde auch für ein ziemlich grosses Druckintervall bestätigt (Kundt, Warburg). Allein bei Drucken der Grössenordnung von 1 mm und weniger nimmt die Wärmeleitfähigkeit ab. Smoluchowski[2]) zeigte nun, dass diese Abnahme auf Vorgänge an der Grenze zwischen dem Gas und der Gefässwand zurückzuführen ist. Kommt nämlich die freie Weglänge der Gasmoleküle gegenüber den Dimensionen der Gefässe in Betracht, so findet an der Wand ein Temperatursprung[3]) statt, der der freien Weglänge der Gasmoleküle proportional ist. Die Versuche von Smoluchowski und anderen bestätigten diese Erklärungsweise.

Mittels der Wärmeleitung lassen sich nun sowohl Gasanalysen machen, als auch Drucke messen. Den ersten Fall hat in neuester

[1]) O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl., Mathem. Zusätze, S. 128 (1899).

[2]) Wied. Ann. **64**, 101 (1898).

[3]) A. Kundt und E. Warburg, Pogg. Ann. **155**, 177 (1875).

Zeit Moeller[1]) angewendet. Er benutzt nach der Methode von Schleiermacher[2]) zwei Platindrähte als Indikatoren, die zwei Zweige einer Wheatstoneschen Brückenschaltung darstellen. Der eine Draht ist von dem Vergleichsgas, der andere von dem zu untersuchenden Gase umgeben. Aus der Widerstandsänderung des zweiten Drahtes bestimmt sich dann die Wärmeleitfähigkeit des Messgases.

Nach der Methode von Schleiermacher arbeiteten ferner Schwarze[3]), Eucken[4]), Moser[5]), Isnardi[6]).

Hier soll die Änderung der Wärmeleitfähigkeit mit dem Druck bei grossen Verdünnungen benutzt werden. Spannen wir nämlich einen Platindraht in einer hinreichend weiten Röhre achsial aus, so wird, falls letztere durch einen Thermostaten auf konstanter Temperatur gehalten wird, der Widerstand des Drahtes infolge Änderung der Wärmeleitfähigkeit bei verschiedenen Drucken verschiedene Werte annehmen. Ist der Draht z. B. auf Wasserdampf geeicht, so lassen sich aus seinen Widerstandsänderungen — bei konstant gehaltener Stromstärke — Wasserdampfspannungen über irgendwelchen wasserhaltigen Substanzen messen.

I. Beschreibung der Apparatur.

Für die ersten Versuche wurde in einer ungefähr 1 cm weiten Glasröhre ein 25 cm langer und 0·05 mm starker Platindraht ausgespannt, der an den Enden mittels angeschweisster 0·3 mm starker Platindrähte in das Glas eingeschmolzen war. Ausserdem stand das Innere der Glasröhre einerseits mit einem Glaskolben für die Aufnahme von Wasser, andererseits mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe nach Vollmer in Verbindung. Das Wasser wurde soweit abgekühlt, bis es einen Sättigungsdruck von einigen Tausendsteln Millimeter hatte, sodann für verschiedene Temperaturen die Änderung des Widerstandes vom Platindraht mittels der Ausschläge eines Spiegelgalvanometers in Brückenschaltung gemessen. Die resultierende Kurve stellte die oben erwähnte Eichkurve dar. Als jedoch diese Messungen reproduziert werden sollten, ergab sich jedesmal eine andere Lage der Eichkurven; eine Übereinstimmung konnte nie erzielt werden. Der Grund hierfür

---

[1]) Wiss. Abh. aus d. Siemens-Konzern, Bd. I, S. 147 (1920).
[2]) Wied. Ann. **34**, 623 (1882).
[3]) Ann. d. Phys. (4) **11**, 303 (1903).
[4]) Physik. Zeitschr. **12**, 1101 (1911); **14**, 324 (1913).
[5]) Diss., Berlin 1913.
[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 405 (1915).

lag hauptsächlich in der Natur des Platindrahtes, dessen Oberfläche nicht absolut unveränderlich ist. Auch stärkeres Ausglühen des Drahtes hatte noch nicht den erhofften Erfolg. Da sich nämlich der Platindraht dauernd in einer Wasserdampfatmosphäre befand, war anzunehmen, dass aufs neue Absorptionserscheinungen auftreten.

Um nun die Messungen von derartigen Zufälligkeiten unabhängig zu machen, wurde auf Vorschlag von Herrn Dr. Bennewitz eine Differentialmethode geschaffen, die mit zwei gleichlangen Platindrähten arbeitet. Letztere werden als zwei Zweige einer Wheatstoneschen Brücke geschaltet, jeder in einer eigenen Glasröhre EC bzw. CD (siehe Fig. 1) ausgespannt, von denen die eine mit der zu unter-

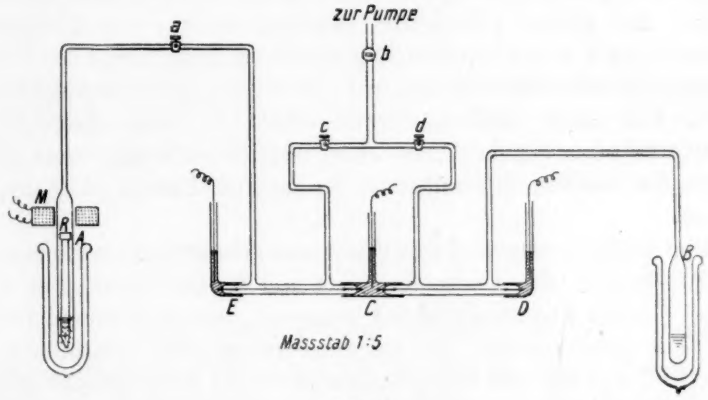


Fig. 1.

suchenden Substanz A in Verbindung steht, die andere mit der Eichsubstanz B. Die Einstellung des Nullpunktes geschieht jetzt — und das ist der grosse Vorteil dieser Methode — dadurch, dass vor jeder Messung die beiden Röhren in Kommunikation gebracht werden. Dazu wird der Glashahn a geschlossen, c und d geöffnet; b vermittelt die Verbindung mit der Pumpe und bleibt während der Messung geschlossen. Nun wird d (oder c) geschlossen und a geöffnet, so dass beide Räume voneinander getrennt sind.

Sind in beiden Röhren die Drucke gleich, so wird das Galvanometer seine Nullstellung behalten. Die Gleichheit der Drucke wird anderenfalls erreicht, indem man die Temperatur der zu messenden Substanz konstant hält und dann solange die Temperatur der Eichsubstanz ändert, bis sich dort derselbe Druck eingestellt hat. Da die Dampfdruckkurve der Eichsubstanz als bekannt vorausgesetzt wird,

kennt man nun den Druck der Messsubstanz bei der abgelesenen Temperatur.

Die Verbindung der beiden Platindrähte — jeder war 17 cm lang und 0·05 mm dick — geschah bei C in Hinsicht auf die einfachere Herstellungsweise durch ein T-Stück aus Glas, das mit Picein auf den beiden Röhren festgekittet und ausserdem lakiert wurde, und absolut dicht gegen aussen befindliches Kühlwasser abschloss. In dieses T-Stück wurde dann Quecksilber gefüllt und von oben der ableitende Draht eingesenkt. Entsprechend wurden die Kontaktstellen E und D behandelt. Der ganze mittlere Teil des Apparates wurde in Wasser von $+ 22°$ C. getaucht, das mittels eines elektrischen Thermoreglers und zwei Heizlampen, sowie einem elektrischen Rührwerk dauernd auf dieser Temperatur gehalten wurde; die Temperaturkonstanz betrug $\pm 0{\cdot}1°$ C. Der Thermostat ist nötig, damit der Wärmeaustausch der stromdurchflossenen ($\sim 3 \cdot 10^{-2}$ Amp.) Platindrähte nach aussen sich nicht ändert, ferner damit an den Kontaktstellen Platin-Quecksilber-Kupfer keine Thermokräfte auftreten. Aus diesem Grunde ist auch auf Symmetrie der beiden Zweige Rücksicht zu nehmen.

Eine andere, sehr wichtige Frage war die der Temperaturmessung und -konstanz in den beiden Kolben A und B. Die Temperatur wurde mit Thermoelementen gemessen, die nach einem Pentanthermometer, das auf seine Genauigkeit des öfteren von mir bei den Schmelzpunkten von Wasser, Quecksilber und Chloroform geprüft wurde, geeicht waren. Um die Temperatur in den Kolben auf etwa 15 Minuten ziemlich konstant zu halten, wurden sie mit je einem Bleiblock umgeben, der eine Länge von 7 cm, einen inneren Durchmesser von 2·7 cm und eine Wandstärke von 5 mm hatte. In der Wandung wurde von oben bis zu $^3/_4$ der Länge des Bleiblocks das Thermoelement in einer Glasröhre eingesenkt (siehe Fig. 2). Aus Nebenversuchen wurde festgestellt, dass sich im Innern der Kolbenflüssigkeit und dem Bleiblock die Temperaturgleichheit nach höchstens 5 Minuten einstellt. Auch wurden die Eichkurven der Thermoelemente mehrmals nachgeprüft, wobei keine Änderungen zu bemerken waren.

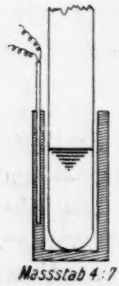


Fig. 2.

Da der Apparat für die Messung von Wasserdampfspannungen benutzt wurde, war es nötig, das Wasser und meistens auch die Messsubstanz ziemlich stark abzukühlen, um kleine Drucke zu erhalten. Als Kühlflüssigkeit dienten Äther-Kohlensäuregemische, die sich in

Dewarschen Gefässen befanden. Ein Rührer sorgte für den nötigen Temperaturausgleich in der Kühlflüssigkeit.

Der elektrische Teil endlich war, wie schon erwähnt, als Wheatstonesche Brückenschaltung ausgebildet. Die beiden Platindrähte bildeten zwei Zweige derselben; die beiden anderen waren zwei Widerstände von 100 bzw. 101 Ohm. Einer von diesen ist unveränderlich, während der andere — zur Einstellung des Nullpunktes — aus einem Stöpselrheostaten bestand, dem noch zur feineren Einstellung ein zweiter, hochohmiger parallel geschaltet war. Die Widerstandsänderungen eines der beiden Platindrähte konnten durch die Ausschläge eines Spiegelgalvanometers, das mit Fernrohr und Skala abgelesen wurde, beobachtet werden. Zur Stromlieferung diente ein Akkumulator.

Sehr unangenehm machten sich bei den ersten Versuchen Nebenströme bemerkbar, Ströme, die trotz Isolation infolge der Starkstromleitungen auf dem Tische vagabundierten. Nach vielen vergeblichen Versuchen wurde der Schwachstromteil der Apparatur getrennt auf einem doppelt isolierten Tische aufgebaut. Erst jetzt verschwanden die Störungen.

Auch Thermoströme wurden nirgends beobachtet.

II. Messungen am Kupferjodür.

Die Apparatur sollte anfänglich der Messung der Dissoziationsspannung des Joddampfes über Kupferjodür dienen. Zu diesem Zwecke benutzte ich chemisch reines Jod im Kolben B als Vergleichskörper, Kupferjodür in dem Kolben A (siehe Fig. 1), der aus Hartglas und einem Schliff zum Anschluss an die Apparatur bestand. Dieses Hartglasrohr wurde durch einen elektrischen Ofen, dessen Wickelungen aus Chromnickeldraht hergestellt waren, auf die gewünschten Temperaturen erhitzt. Um einen guten Temperaturausgleich zu erzielen, befand sich in der Mitte des Ofens ein ausgehöhlter Kupferblock, in den von unten her das Thermoelement (Silber/Konstantan) eingeführt wurde. Letzteres eichte ich an vier Punkten, nämlich beim Siedepunkt des Wassers und den Erstarrungspunkten von Cadmium (320·9°), Schwefel (444·5°) und Antimon (630·0°).

Vor jeder Messung wurde dann das Kupferjodür drei bis vier Stunden lang bei etwa 300° C. mit einer Quecksilber-Diffusionspumpe nach Vollmer abgepumpt. Dabei sollte das vom Kupferjodür festgehaltene Wasser entfernt werden. Aber selbst bei 300° C. hält das Jodür

noch 0·2% Wasser hartnäckig zurück[1]). Höheres Erhitzen und längeres Abpumpen hatten keinen Erfolg, da dann die Sublimation des Kupferjodürs zu stark ist, und bei Beginn der eigentlichen Messung keine Substanz mehr zur Verfügung steht.

Um zu vermeiden, dass bei der allmählichen Einstellung des Nullpunktes Joddampf im Überschuss in das Jodür gelangt und sich dort ein zu hoher Joddampfdruck einstellt, tat ich in das Jodür einige Stücke reduzierten Kupfers, die den überschüssigen Joddampf bei den hohen Temperaturen zur Bildung von *CuJ* verbrauchten.

Die gemessenen Drucke erwiesen sich nun wesentlich höher als die von Fischvoigt[2]) gefundenen. Die Ursache hiervon suchte ich zunächst in dem verwendeten Hahnfett von C. A. F. Kahlbaum; der Schliff am Halse des Kolbens *A* wurde nämlich ziemlich warm, ausserdem absorbierte das Fett mit der Zeit grosse Mengen Joddampf. Dadurch entstanden Verbindungen, die bei den dort herrschenden Temperaturen schon einen merklichen Dampfdruck besassen. Als dieses Fett durch Ramsayfett ersetzt worden war, beobachtete ich kleinere Drucke, die aber noch längst nicht die Werte von Fischvoigt erreichten. Undichtigkeiten in der Apparatur waren ausgeschlossen, hätten sich auch im Laufe der Zeit deutlich bemerkbar machen müssen.

So vermutete ich, dass die auf der Glasröhrenwand absorbierte Wasserhaut die Schuld hatte; bekanntlich lässt sich eine solche Wasserhaut nur durch Erhitzen auf etwa 400° C. unter dauerndem Abpumpen entfernen. Doch konnte ich bei der vorhandenen Apparatur wegen der Hähne und Einschmelzstellen das Erhitzen nicht ausführen. Den Beweis für das Vorhandensein einer Wasserdampfatmosphäre lieferten auch elektrische Entladungen, die durch den Apparat geschickt wurden. In dem Raume, der mit dem Jodkolben *B* kommunizierte, war eine gelbbraune Färbung zu beobachten, in dem anderen Raume hauptsächlich — bei Zimmertemperatur — eine schwach hellblaue Färbung, die sofort auf Wasser schliessen liess.

Wie sich ferner durch die Messungen von Besemer[3]) herausstellte, waren auch seine Werte weit grösser als die von Fischvoigt; es kommt nämlich als wesentlicher Punkt hinzu, dass der Sublimationsdruck des Kupferjodürs durchaus nicht zu vernachlässigen ist; dieser bewirkt, dass der Druck des Joddampfes im Messraum durchaus ver-

[1]) Gmelin-Kraut, Handbuch d. anorg. Chemie V, 1, S. 946 (1909).
[2]) Inauguraldissertation, 1921.
[3]) Inauguraldissertation, 1923.

schieden ist von dem Gleichgewichtsdruck im Kolben A, so dass tatsächlich ein zu hoher Druck gemessen wird.

Da bei der vorliegenden Methode auch noch Wasserdampfspannungen hinzukommen, so sind die Werte hier noch etwas höher als die von Besemer, der bei seinen Messungen ausserdem dauernd abpumpte.

In Anbetracht dieser Verhältnisse erwies sich die beabsichtigte Messung am Kupferjodür als aussichtslos. Beschränkt man sich dagegen auf Wasserdampfmessungen, so fällt damit der durch die Wasserhaut der Wände bedingte Fehler fort. Ausserdem war man vom Sublimationsdruck weitgehend unabhängig.

Ich nahm nunmehr Kontrollmessungen mit Wasser vor. Hierzu füllte ich sowohl den Kolben A, als auch den Kolben B mit Wasser, kühlte z. B. B ab und variierte in A solange die Temperatur, bis das Galvanometer die Nullage einnahm. Die dann an den beiden Thermoelementen abgelesenen Temperaturen in A und B stimmten nun auch tatsächlich innerhalb der Beobachtungsfehler gut überein. Damit war erwiesen, dass die Methode als solche brauchbare Messungen, zunächst mit Wasserdampf, liefern musste.

Untersucht wurden jetzt Schwefelsäure-Wassergemische bei verschiedenen Konzentrationen. Gerade diese Lösungen haben ja in der theoretischen Chemie eine grosse Bedeutung erlangt; ferner Glycerin-Wassergemische, die im hiesigen Institut zur Prüfung spezifischer Wärmen gerade benötigt wurden.

Der Gang der Messungen soll im folgenden Kapitel dargestellt werden.

III. Allgemeines über die Messungen an Lösungen.

Da die verwendeten Lösungen im allgemeinen grosse Mengen von Luft enthielten, mussten diese durch sorgfältiges Abpumpen beseitigt werden. Um dabei nicht die Konzentration der Lösungen allzusehr zu verändern, wurden dieselben, nach ungefähr einstündigem Abpumpen, so stark abgekühlt, dass ihr Wasserdampfdruck nur einige tausendstel Millimeter betrug; nach weiterem Abpumpen wurden sie dann wieder erwärmt, wodurch in der Regel der Rest der in ihnen enthaltenen Luft herauskam; Klopfen und Schütteln beschleunigten dieses. Um ganz sicher zu gehen, wurde schliesslich die Luft durch Siedenlassen im Vakuum völlig ausgetrieben; die dann vorhandene willkürliche Konzentration wurde erst nach Beendigung der Dampfdruckmessungen bestimmt.

Wie sich bei den Messungen herausstellte, war es nötig, während derselben die Gemische durchzurühren, um Verarmungen oder Anreicherungen an der Oberfläche auszugleichen. Die Rührvorrichtung bestand aus einem Glasgebilde, das an einen eisernen Ring R (siehe Fig. 1) mit Picein gekittet war und sich mittels eines Elektromagneten M, der den Kolben A umgab, auf- und abbewegen konnte. Nach einigem Rühren war der Konzentrationsausgleich vorhanden. Da einige der gemessenen Konzentrationen schon ziemlich früh infolge Gefrierens oder Zähwerdens ein weiteres Rühren nicht mehr erlaubten, mussten die Messungen an dieser Stelle abgebrochen werden.

Die Einstellung auf den Nullpunkt des Spiegelgalvanometers geschah dadurch, dass — wie schon oben gesagt — Hahn a geschlossen, c und d geöffnet wurden, so dass jetzt beide Platindrähte unter demselben Wasserdampfdruck standen; durch Veränderung eines der Vergleichswiderstände wurde das Galvanometer auf die Nullage gebracht. Diese Nullstellung änderte sich bei den verschiedenen Drucken nur sehr wenig und wurde des öfteren nachgeprüft.

Bei der Auswahl der zu messenden Substanzen kamen nur solche in Betracht, die in reiner Form keinen messbaren Dampfdruck besitzen, da nur der Partialdruck des Wasserdampfes über ihnen gemessen werden sollte. Reine konzentrierte Schwefelsäure z. B. besitzt schon bei Zimmertemperatur einen verschwindenden Dampfdruck[1]; dasselbe ist beim reinen Glycerin der Fall.

---

[1]) Es lässt sich dieses ungefähr aus der Formel für die Verdampfungsgeschwindigkeit G einer Flüssigkeit berechnen (Knudsen, Bennewitz):

$$G = 43{\cdot}75 \cdot 10^{-6} p \sqrt{\frac{M}{T}},$$

bezogen auf 1 sec und 1 qcm Oberfläche. Dabei bedeuten:

p den Dampfdruck in dyn,
M das Molekulargewicht,
T die absolute Temperatur.

Über die Flüchtigkeit der Schwefelsäure im Vakuum hat H. C. Gore [Journ. of Biol. Chemie **15**, 259 (1913)] Messungen ausgeführt. Er liess 95%ige Schwefelsäure im Vakuum verdampfen und bestimmte mittels Kaliumhydroxyd, das die Säuredämpfe absorbierte, die verdampfte Menge. Er fand, dass eine Oberfläche von 188·5 qcm in 237 Tagen nur 0·293 g Säure ins Vakuum verdampft. Mit diesen Daten ergibt sich:

$$p = 2{\cdot}3 \cdot 10^{-8} \text{ mm}.$$

Tatsächlich wird der Dampfdruck um einiges höher sein, da die Zusammenstösse bei den Goreschen Messungen nicht berücksichtigt werden.

Die Bestimmung der Säurekonzentrationen geschah durch genaue Pyknometermessungen nach Beendigung des Versuches und Berechnung der Konzentration nach den physikalisch-chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein.

Als Vergleichssubstanz im Kolben B diente reines Wasser, das zuvor sorgfältig luftfrei gemacht wurde. Da seine Dampfdrucke benötigt werden, wurden dieselben nach der Nernstschen Näherungsformel [1])

$$\log p = -\frac{2611{\cdot}7}{T} + 1{\cdot}75 \cdot \log T - 0{\cdot}00210 \cdot T + 6{\cdot}5343$$

berechnet. Die Werte von Scheel und Heuse [2]) waren bei den tiefen Temperaturen zu ungenau. Nach den neuesten Messungen von Sophus Weber [3]) stimmt die Nernstsche Formel in dem benötigten Gebiet sehr gut mit der Erfahrung überein. Es liegt daher kein Grund vor, weshalb obige Formel bei den tiefen Temperaturen plötzlich ungenau werden sollte.

Tabelle 1 gibt die berechneten Werte.

Tabelle 1.

$t°$ C.	p_{mm}	$-\log p_{(mm)}$	$t°$ C.	p_{mm}	$-\log p_{(mm)}$
— 20	$0{\cdot}768_1$	0·1146	— 45	$0{\cdot}0533_6$	1·2728
— 21	$0{\cdot}697_4$	0·1565	— 46	$0{\cdot}0472_1$	1·3260
— 22	$0{\cdot}648_1$	0·1984	— 47	$0{\cdot}0420_2$	1·3766
— 23	$0{\cdot}573_7$	0·2413	— 48	$0{\cdot}0372_0$	1·4295
— 24	$0{\cdot}520_1$	0·2839	— 49	$0{\cdot}0329_5$	1·4821
— 25	$0{\cdot}470_9$	0·3271	— 50	$0{\cdot}0291_0$	1·5361
— 26	$0{\cdot}425_7$	0·3709	— 51	$0{\cdot}0257_0$	1·5901
— 27	$0{\cdot}387_2$	0·4121	— 52	$0{\cdot}0226_6$	1·6447
— 28	$0{\cdot}348_3$	0·4581	— 53	$0{\cdot}0199_6$	1·6998
— 29	$0{\cdot}313_3$	0·5040	— 54	$0{\cdot}0175_6$	1·7554
— 30	$0{\cdot}282_5$	0·5490	— 55	$0{\cdot}0154_5$	1·8112
— 31	$0{\cdot}254_6$	0·5941	— 56	$0{\cdot}0135_6$	1·8679
— 32	$0{\cdot}229_0$	0·6401	— 57	$0{\cdot}0118_9$	1·9249
— 33	$0{\cdot}205_9$	0·6863	— 58	$0{\cdot}0104_1$	1·9824
— 34	$0{\cdot}185_0$	0·7329	— 59	$0{\cdot}0091_0$	2·0409
— 35	$0{\cdot}166_0$	0·7798	— 60	$0{\cdot}0079_4$	2·1001
— 36	$0{\cdot}149_1$	0·8266	— 61	$0{\cdot}0069_4$	2·1587
— 37	$0{\cdot}133_3$	0·8751	— 62	$0{\cdot}0060_4$	2·2190
— 38	$0{\cdot}119_3$	0·9234	— 63	$0{\cdot}0052_5$	2·2794
— 39	$0{\cdot}106_7$	0·9719	— 64	$0{\cdot}0045_4$	2·3429
— 40	$0{\cdot}0953_1$	1·0209	— 65	$0{\cdot}0039_6$	2·4023
— 41	$0{\cdot}0850_6$	1·0703	— 66	$0{\cdot}0034_3$	2·4645
— 42	$0{\cdot}0758_0$	1·1204	— 67	$0{\cdot}0029_7$	2·5270
— 43	$0{\cdot}0675_0$	1·1707	— 68	$0{\cdot}0025_6$	2·5907
— 44	$0{\cdot}0600_5$	1·2215	— 69	$0{\cdot}0022_1$	2·6555

[1]) W. Nernst, Verh. d. d. Physik. Ges. **12**, 325 (1909); **15**, 313, 568 (1910).

[2]) Ann. d. Physik **29**, 723 (1909).

[3]) Comm. from the Phys. Lab. of the Univ. of Leiden **14**, 150a (1915).

IV. Messungen an Schwefelsäure-Wassergemischen.

Die Messungen hatten folgendes Ergebnis (Tabelle **2**, S. 265).

In Fig. 3 sind die Ergebnisse graphisch dargestellt.

Für spätere Berechnungen sei hier noch eine Tabelle über die verschiedenen Konzentrationen angefügt, worin x die Anzahl Mole Wasser pro Mol Säure, i den Wassergehalt in Gramm pro Gramm wasserfreie Substanz bedeutet:

$c =$ 68·40% H_2SO_4	74·84%	82·31%	85·00%
$x =$ 2·515	1·83	1·17	0·96
$i =$ 0·462	0·336	0·215	0·176

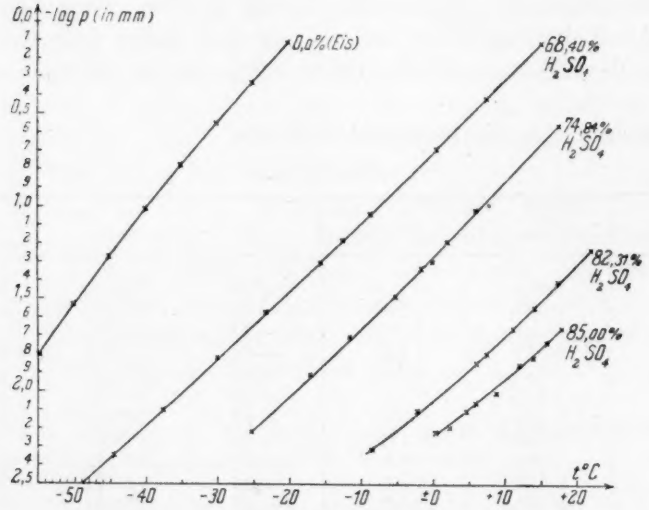


Fig. 3.

Dampfdruckmessungen an Schwefelsäure-Wassergemischen sind zuerst von Regnault[1]) ausgeführt worden. Ein Vergleich mit den obenstehenden Werten lehrt jedoch, dass die Regnaultschen Messungen wesentlich andere Werte und zwar viel grössere liefern. Dass die Werte von Regnault sehr ungenau sind, geht schon aus Arbeiten von R. v. Helmholtz[2]) und Dieterici[3]) deutlich hervor. Z. B. erhielt ich einen mit Dieterici gut, mit Regnault gar nicht übereinstimmenden Wert bei der 68·40%igen Säure; wesentlich höhere Konzen-

[1]) Ann. Chim Phys. (3) **15**, 179 (1845).

[2]) Ann. d. Physik **27**, 542 (1886).

[3]) Ann. d. Physik **50**, 47 (1893); **62**, 632 (1897).

Tabelle 2.

$t°$ C. Säure	$t°$ C. Wasser	p_{mm}	$-\log p_{(mm)}$
		$c = 68{\cdot}40\,\%\ H_2SO_4$	
+ 15·4	− 20·2	$0{\cdot}754_0$	$0{\cdot}115_4$
+ 7·7	− 27·0	$0{\cdot}387_2$	$0{\cdot}412_1$
+ 0·3	− 33·0	$0{\cdot}205_9$	$0{\cdot}686_3$
− 3·3	− 36·0	$0{\cdot}149_1$	$0{\cdot}826_6$
− 8·8	− 40·0	$0{\cdot}095_3$	$1{\cdot}029_0$
− 12·7	− 43·0	$0{\cdot}067_5$	$1{\cdot}170_7$
− 15·7	− 45·5	$0{\cdot}050_2$	$1{\cdot}299_4$
− 23·4	− 50·5	$0{\cdot}027_4$	$1{\cdot}563_1$
− 30·5	− 54·8	$0{\cdot}015_8$	$1{\cdot}800_0$
− 37·5	− 60·0	$0{\cdot}007_9$	$2{\cdot}100_1$
− 44·5	− 64·0	$0{\cdot}004_5$	$2{\cdot}342_9$
− 49·3	− 66·5	$0{\cdot}003_2$	$2{\cdot}495_2$
		$c = 74{\cdot}84\,\%\ H_2SO_4$	
+ 17·5	− 30·0	$0{\cdot}282_5$	$0{\cdot}549_0$
+ 6·0	− 40·0	$0{\cdot}095_3$	$1{\cdot}020_9$
+ 2·0	− 43·4	$0{\cdot}064_5$	$1{\cdot}191_0$
± 0·0	− 45·3	$0{\cdot}051_5$	$1{\cdot}288_8$
− 1·5	− 46·0	$0{\cdot}047_2$	$1{\cdot}326_0$
− 5·0	− 49·0	$0{\cdot}032_9$	$1{\cdot}482_1$
− 11·5	− 53·0	$0{\cdot}019_9$	$1{\cdot}699_8$
− 17·0	− 56·7	$0{\cdot}012_4$	$1{\cdot}907_8$
− 25·3	− 62·0	$0{\cdot}006_0$	$2{\cdot}219_0$
		$c = 82{\cdot}31\,\%\ H_2SO_4$	
+ 22·0	− 44·0	$0{\cdot}060_0$	$1{\cdot}221_5$
+ 17·3	− 47·5	$0{\cdot}039_6$	$1{\cdot}403_1$
+ 14·0	− 50·0	$0{\cdot}029_1$	$1{\cdot}536_1$
+ 11·0	− 52·0	$0{\cdot}022_6$	$1{\cdot}644_7$
+ 7·5	− 54·7	$0{\cdot}016_0$	$1{\cdot}794_5$
− 6·0	− 55·5	$0{\cdot}014_5$	$1{\cdot}839_5$
− 2·3	− 60·0	$0{\cdot}007_9$	$2{\cdot}100_1$
− 8·5	− 63·5	$0{\cdot}004_9$	$2{\cdot}311_1$
		$c = 85{\cdot}00\,\%\ H_2SO_4$	
+ 17·7	− 52·0	$0{\cdot}022_6$	$1{\cdot}645_9$
+ 16·0	− 53·5	$0{\cdot}018_7$	$1{\cdot}728_2$
+ 13·8	− 55·0	$0{\cdot}015_4$	$1{\cdot}812_5$
+ 12·0	− 55·7	$0{\cdot}014_1$	$1{\cdot}850_8$
+ 8·7	− 58·5	$0{\cdot}009_7$	$2{\cdot}013_2$
+ 6·0	− 59·3	$0{\cdot}008_7$	$2{\cdot}060_5$
+ 4·5	− 60·0	$0{\cdot}007_9$	$2{\cdot}102_4$
+ 2·1	− 61·6	$0{\cdot}006_4$	$2{\cdot}193_8$
+ 0·2	− 62·0	$0{\cdot}006_0$	$2{\cdot}221_8$

trationen lagen zum Vergleich nicht vor. Der Hauptfehler liegt bei den Regnaultschen Messungen anscheinend darin, dass die gemessenen Lösungen viel Luft enthielten, da er dieselben, um keine Konzentrationsänderungen hervorzurufen, nicht auskochen durfte. Bei der Methode von Dieterici machen geringe Luftspannungen nichts aus. Desgleichen weist auch Nernst[1]) darauf hin, dass bei Benutzung der Werte von Regnault gelegentlich der Berechnung der Mischungswärme von der Erfahrung weit entfernte Zahlen herauskommen.

Da die Regnaultschen Werte häufig in der Literatur benutzt worden sind, so wird sich vielleicht mit Benutzung der neuen Werte manch eine, bisher nicht zu erklärende Unstimmigkeit in den Ergebnissen aufklären lassen.

So benutzt z. B. J. R. Katz[2]) in einer ausführlichen biochemischen Studie als Grundlage zu vielen seiner Messungen diese Werte. Vor allem erhalten die von Katz so bezeichneten „hygrometrischen Linien" eine ganz andere Lage. Man gelangt zu diesen Kurven, wenn man als Abszisse den Wassergehalt i in Gramm pro Gramm wasserfreie Substanz, als Ordinate die relative Dampfspannung h aufträgt, das ist das Verhältnis der Wasserdampfspannung über der Lösung zu der des reinen Wassers bei derselben Temperatur. In einem kleinen Temperaturintervall kann man h bei vielen Substanzen als von der Temperatur wenig abhängig betrachten. Dies bemerkte ich hier im Intervall 0° bis +10° C. mit Ausnahme der niedrigsten Konzentration. Die hygrometrische Linie ist von mir für den Mittelwert von h zwischen +15° und +18° C. berechnet und in der folgenden Tabelle 3, sowie in Fig. 4 den Regnaultschen Werten gegenübergestellt.

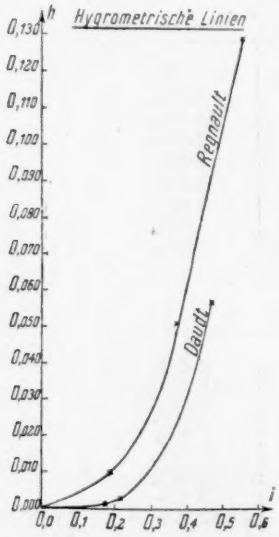


Fig. 4.

Die neue Kurve hat dieselbe Form wie die nach Regnault berechnete.

Theoretisch spielt die relative Dampfspannung insofern eine grosse Rolle, als sie bei der Berechnung der Mischungswärme zweier verschieden konzentrierter Lösungen benutzt wird. Da die Mischungs-

[1]) Theor. Chemie, 8. bis 10. Aufl., S. 123 (1921).

[2]) Gesetze der Quellung, I (1916).

Tabelle 3.

i	h (Verf.)	h (Regnault)
0·176	0·0013	$0·009_6$
0·215	0·0030	$0·013_4$
0·336	0·018	$0·037_3$
0·462	0·057	$0·091_0$

wärme auch für Schwefelsäurelösungen besonders gut von Thomsen[1]) auf einem Wege, der die Dampfspannungen nicht benutzt, berechnet worden ist, so lohnt es sich, selbige mit den hier gemessenen Dampfspannungen zu bestimmen, um dadurch zugleich eine Kontrolle für die Richtigkeit der obigen Messungen zu erhalten.

Es soll dieses durch Anwendung des Prozesses der isothermen Destillation erfolgen.

Wir verdampfen dazu dx Mole Wasser beim Sättigungsdruck p_1 isotherm und reversibel, dilatieren die verdampften dx Mole bis zum Drucke p_2 des Wassers über der Säure bei derselben Temperatur, und komprimieren schliesslich die dx Mole, so dass sie sich vollständig zu der Lösung kondensieren. Dabei kann bekanntlich die Arbeit:

$$A(x) = R \cdot T \cdot \ln \frac{p_1}{p_2} \cdot dx = - RT \cdot \ln h \cdot dx$$

gewonnen werden. Verdünnen wir also eine Lösung, die x_0 Mole Wasser pro Mol Säure enthält auf eine solche mit x_1 Molen Wasser, so ist die vom System geleistete Arbeit:

$$A(x) = -\int_{x_0}^{x_1} RT \ln h \cdot dx \; (>0)$$

oder für gewöhnliche dekadische Logarithmen:

$$A(x) = - 2·303 \cdot R \cdot T \int_{x_0}^{x_1} \log h \cdot dx, \text{ d. h.}$$

$$A(x) = - 4·571 \cdot T \int_{x_0}^{x_1} \log h \cdot dx.$$

Bedeutet U die gleichzeitige Abnahme der gesamten Energie des Systems, d. h. die Wärmetönung bei der Vermischung, so gilt:

$$A - U = T \cdot \frac{dA}{dT},$$

[1]) Thermochemische Untersuchungen, III (1883).

mithin:

$$U(x) = -4{\cdot}571 \cdot T \int_{x_0}^{x_1} \log h \cdot dx - T \cdot \frac{dA(x)}{dT} .$$

Als Beispiel berechnen wir $U(x)$ für die Werte $x_0 = 1$ und $x_1 = 2$. Dazu ist es nötig, die Abhängigkeit von h mit x zu kennen. Es ergibt sich folgende Tabelle 4.

Tabelle 4.

x	$+15°$	$+7°$	$-2°$
0·963	$-\log h = 2{\cdot}87$	2·90	—
1·17	2·60	2·66	2·70
1·83	1·77	1·86	1·94
2·515	1·24	1·30	1·37

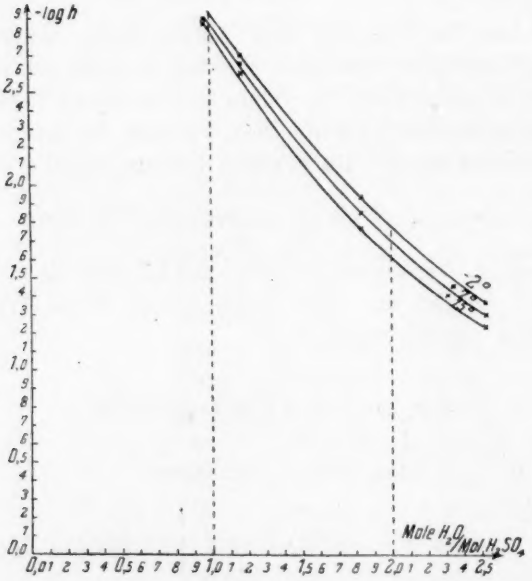


Fig. 5.

Fig. 5 zeigt die entsprechende Kurve. Die Integration des obigen Integrales wird durch Auszählen bewirkt.

Ferner zeigt Fig. 6 die Abhängigkeit von A mit der Temperatur; bei „ideal konzentrierten Lösungen" sollte $\frac{dA}{dT} = 0$ werden[1]), was hier

[1]) W. Nernst, Theor. Chemie, S. 171 (1921).

auch sehr angenähert zutrifft. Der Wert des Differentialquotienten ergibt sich aus Fig. 6.

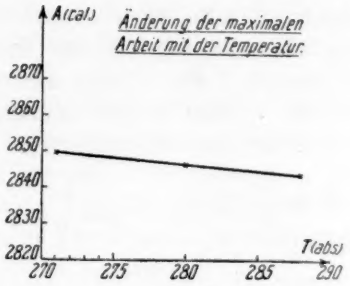


Fig. 6.

Es wird nun für $t = +15°$ C., $T = 288$:

$$A(x) = +4{\cdot}571 \cdot 288 \cdot 2{\cdot}16 = +2843{\cdot}5,$$

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = -288 \cdot 0{\cdot}377 = -108{\cdot}6,$$

$$U_{15} = 2952{\cdot}1 \text{ cal.}$$

Für $t = +7°$ C., $T = 280$:

$$A(x) = 4{\cdot}571 \cdot 280 \cdot 2{\cdot}22 = 2846{\cdot}5,$$

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = -280 \cdot 0{\cdot}377 = -105{\cdot}6,$$

$$U_7 = 2952{\cdot}1 \text{ cal.}$$

Schliesslich für $t = -2°$ C., $T = 271$:

$$A(x) = 4{\cdot}571 \cdot 271 \cdot 2{\cdot}30 = 2849{\cdot}9,$$

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = -263 \cdot 0{\cdot}377 = -99{\cdot}2,$$

$$U_{-2} = 2949{\cdot}1 \text{ cal.}$$

Nach Thomsen ergibt sich bei Zimmertemperatur:

$$U = 3039 \text{ cal.},$$

nach Katz:

$$U = 3098 \text{ cal.}$$

Der Fehler beträgt also gegen diese Werte ungefähr 3%, mithin sehr wenig, wenn man bedenkt, dass die Messung so kleiner Dampfspannungen ziemlich schwierig ist und schon geringe Fehler die Kurven in Fig. 5 merklich verschieben können, wodurch die mit ihnen ausgeführten Integrationen derartige Fehler, wie sie hier auftreten, hervorrufen können.

Ferner ist es wohl von Interesse, eine weitere Anwendung auf die Theorie der „ideal konzentrierten Lösungen“ [1]) zu machen. Derartige Lösungen sind nach Nernst dadurch definiert, dass die Wärmetönung bei der Verdünnung gleich der osmotischen Arbeit ist oder die Änderung der gesamten Energie mit der der freien Energie übereinstimmt. Bringen wir nämlich 1 Mol Wasser aus einer Lösung, die auf 1 Mol des gelösten Stoffes n_1 Mole Wasser enthält, in eine solche mit n_2 Molen Wasser, so gilt für die Wärmetönung:

$$W = \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{n=n_2} - \left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{n=n_1},$$

wobei nach Thomsen [2]):

$$U = \frac{17860\,n}{n + 1{\cdot}8}$$

ist, also:

$$\frac{\partial U}{\partial n} = \frac{32150}{(n + 1{\cdot}8)^2}.$$

Die osmotische Arbeit ist andererseits [3]):

$$\Pi = RT \ln \frac{p_1}{p_2},$$

wobei p_1 und p_2 die Dampfdrucke beider Lösungen bedeuten. Oder für 0° C.:

$$\Pi = 1{\cdot}985 \cdot 273 \cdot 2{\cdot}303\ {}^{10}\log \frac{p_1}{p_2},$$

$$\Pi = 1252\ ({}^{10}\log p_1 - {}^{10}\log p_2).$$

Beispielsweise wollen wir zwei Lösungen nehmen, von denen die eine auf 1 Mol Schwefelsäure 2·515 Mole Wasser (das ist die 68·40%ige Säure), die andere 1·83 Mole Wasser (das ist die 74·84%ige Säure) enthält. Dann wird, da:

$$\log p_1 = -0{\cdot}70, \quad \log p_2 = -1{\cdot}27$$

ist:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{n=2{\cdot}515} = \frac{32150}{(4{\cdot}315)^2} = 1726{\cdot}6,$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial n}\right)_{n=1{\cdot}83} = \frac{32150}{(3{\cdot}63)^2} = 2439{\cdot}3,$$

d. h.

$$W = 712{\cdot}7 \text{ cal.}$$

Andererseits wird:

$$\Pi = 713{\cdot}6 \text{ cal.}$$

---

[1]) W. Nernst, Wied. Ann. **53**, 57 (1894).

[2]) Loc. cit.

[3]) W. Nernst, Theor. Chemie, S. 168 (1921).

Mithin sind beide Ausdrücke für Π und W praktisch gleich.

Führt man diese Rechnung für die noch konzentrierteren Lösungen durch, so werden die Fehler wegen der grossen Empfindlichkeit der obigen Formeln auf kleine Fehler in den Druckmessungen grösser, lassen sich jedoch stets auf Beobachtungsfehler zurückführen.

V. Messungen an Glycerin-Wassergemischen.

Über Glycerindampfspannungen finden sich u. a. auch bei Katz[1]) Angaben, die jedoch insofern fehlerhaft sind, als sich Katz auf die Schwefelsäuremessungen von Regnault gestützt hat. Es sind hier also die entsprechenden Korrektionen anzubringen.

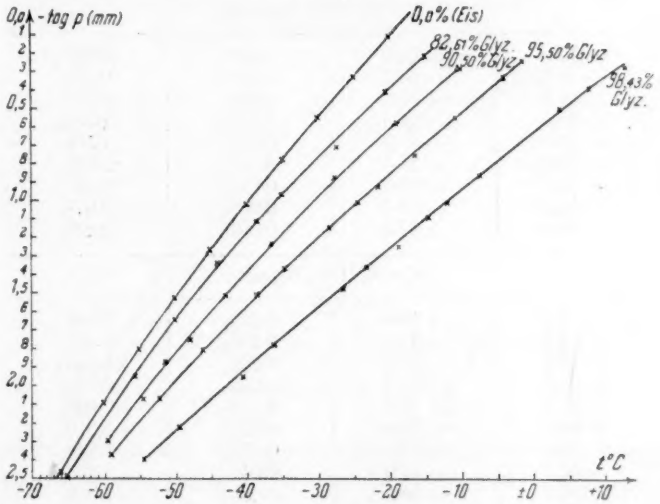


Fig. 7.

Bei diesen Messungen war es wegen der ausserordentlich grossen Viskosität des Glycerins sehr wichtig, die Lösungen gut durchzurühren. Ferner dauerte die Einstellung des Gleichgewichtes länger als bei den Schwefelsäurelösungen, so dass wenigstens $^1/_2$ Stunde zu jeder Einstellung erforderlich war.

Die Konzentrationen wurden nach Beendigung jeder Versuchsreihe mit dem Pyknometer bestimmt und nach den Tabellen von Champion und Pellet[2]) interpoliert. Das Ergebnis der Messungen (siehe Fig. 7) zeigt Tabelle 5.

[1]) Loc. cit.

[2]) Chemikerkalender.

Tabelle 5.

t° C. Glycerin	t° C. Wasser	p_{mm}	$-\log p_{(mm)}$
		$c = 82{\cdot}61\%$ Glycerin	
— 15·0	— 22·5	$0{\cdot}610_9$	$0{\cdot}219_8$
— 20·5	— 27·0	$0{\cdot}387_2$	$0{\cdot}412_1$
— 27·5	— 33·5	$0{\cdot}195_4$	$0{\cdot}709_6$
— 35·0	— 39·0	$0{\cdot}106_7$	$0{\cdot}971_9$
— 38·5	— 42·0	$0{\cdot}075_8$	$1{\cdot}120_4$
— 44·0	— 46·3	$0{\cdot}045_6$	$1{\cdot}341_2$
— 50·0	— 52·0	$0{\cdot}022_6$	$1{\cdot}644_7$
— 55·7	— 57·5	$0{\cdot}011_1$	$1{\cdot}953_6$
— 65·0	— 66·5	$0{\cdot}003_2$	$2{\cdot}495_7$
		$c = 90{\cdot}50\%$ Glycerin	
— 10·0	— 24·0	$0{\cdot}520_1$	$0{\cdot}283_9$
— 19·5	— 30·7	$0{\cdot}263_0$	$0{\cdot}580_6$
— 27·7	— 37·0	$0{\cdot}135_0$	$0{\cdot}875_1$
— 36·5	— 44·3	$0{\cdot}058_0$	$1{\cdot}236_9$
— 43·0	— 49·5	$0{\cdot}031_0$	$1{\cdot}509_1$
— 48·0	— 54·0	$0{\cdot}017_5$	$1{\cdot}755_4$
— 51·5	— 56·0	$0{\cdot}013_5$	$1{\cdot}867_9$
— 54·5	— 59·5	$0{\cdot}008_5$	$2{\cdot}070_5$
— 59·5	— 63·3	$0{\cdot}004_9$	$2{\cdot}298_5$
		$c = 95{\cdot}50\%$ Glycerin	
— 1·5	— 23·0	$0{\cdot}573_7$	$0{\cdot}241_3$
— 4·0	— 25·0	$0{\cdot}470_9$	$0{\cdot}327_1$
— 10·5	— 30·0	$0{\cdot}282_5$	$0{\cdot}549_0$
— 16·5	— 34·5	$0{\cdot}175_5$	$0{\cdot}756_3$
— 21·7	— 38·0	$0{\cdot}119_3$	$0{\cdot}923_4$
— 24·5	— 39·0	$0{\cdot}097_7$	$1{\cdot}010_0$
— 28·5	— 42·5	$0{\cdot}071_6$	$1{\cdot}145_5$
— 34·7	— 47·0	$0{\cdot}042_0$	$1{\cdot}376_6$
— 38·7	— 49·5	$0{\cdot}031_0$	$1{\cdot}509_1$
— 46·2	— 55·0	$0{\cdot}015_4$	$1{\cdot}811_2$
— 52·3	— 59·5	$0{\cdot}008_5$	$2{\cdot}070_5$
— 59·0	— 64·5	$0{\cdot}004_2$	$2{\cdot}372_6$
		$c = 98{\cdot}43\%$ Glycerin	
+ 13·0	— 23·7	$0{\cdot}536_2$	$0{\cdot}271_1$
+ 8·0	— 26·5	$0{\cdot}406_4$	$0{\cdot}391_5$
+ 3·8	— 29·0	$0{\cdot}313_3$	$0{\cdot}504_0$
— 7·5	— 36·7	$0{\cdot}138_0$	$0{\cdot}860_5$
— 12·0	— 39·8	$0{\cdot}097_6$	$1{\cdot}011_1$
— 14·7	— 41·5	$0{\cdot}080_4$	$1{\cdot}095_3$
— 19·0	— 44·5	$0{\cdot}056_6$	$1{\cdot}247_1$
— 23·3	— 46·6	$0{\cdot}044_1$	$1{\cdot}356_4$
— 26·7	— 49·0	$0{\cdot}032_9$	$1{\cdot}482_1$
— 36·3	— 54·5	$0{\cdot}016_4$	$1{\cdot}783_3$
— 40·5	— 57·5	$0{\cdot}011_1$	$1{\cdot}953_6$
— 49·5	— 62·0	$0{\cdot}006_0$	$2{\cdot}219_0$
— 54·5	— 65·0	$0{\cdot}003_9$	$2{\cdot}402_3$

Bei Zimmertemperatur ändert sich die relative Dampfspannung h praktisch nicht. Um nun auf die „hygrometrische Linie“ zu kommen, habe ich die h-Werte bei den höheren Konzentrationen extrapoliert, was sich wegen der geringen Änderung näherungsweise ausführen lässt. Dabei ergab sich die in Fig. 8 gestrichelte Kurve, während die punktierte diejenige nach Katz darstellt. Natürlich liegt meine Kurve unter der Katzschen, da die von Katz benutzten Regnaultschen Werte zu gross sind. Bei tieferen Temperaturen wächst h allmählich an, die hygrometrischen Linien werden steiler.

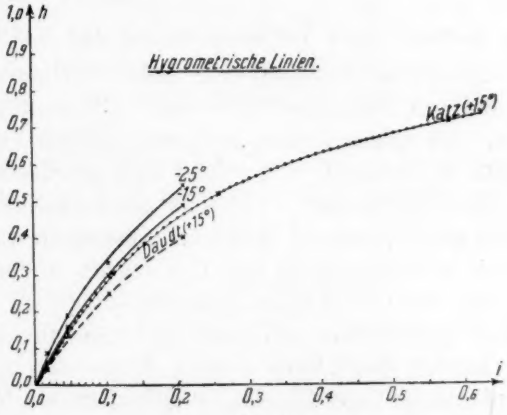


Fig. 8.

Leider zeigen sich aber bei der Berechnung der Mischungswärme [1]) auf Grund der spezifischen Wärmen bei den Temperaturen von etwa $-25°$ C. an grosse Abweichungen von der Erfahrung. Diese erklären sich wohl ohne weiteres dadurch, dass bei diesen Temperaturen das Glycerin wegen seiner sehr grossen Viskosität nicht mehr oder nur ganz wenig durchgerührt werden konnte. Dass das Rühren während der Messung von grosser Wichtigkeit ist, wurde schon früher besprochen. Es können also nur die ersten Werte der Tabelle 5 Anspruch auf Richtigkeit erheben; würde man hinreichend lange warten — wie z. B. Katz, der seine Versuche ein halbes Jahr lang gehen liess — so müssten sich die richtigen Werte einstellen. Dauerversuche von einer Stunde und länger änderten noch nichts an der Einstellung, die bereits innerhalb einer halben Stunde vorhanden war.

[1]) F. Simon, Über die Anwendbarkeit des Nernstschen Theorems auf Lösungen (erscheint demnächst).

VI. Fehlerdiskussion.

Dass Fehler durch Auftreten von Nebenströmen oder Thermoströmen nicht mehr zu befürchten waren, wurde oben schon auseinandergesetzt. Die grösste Fehlerquelle bildete fraglos die Temperaturmessung mittels der Thermoelemente. Wenn diese auch sorgfältig und wiederholt geeicht waren, so konnten doch Ablesefehler eine Temperaturdifferenz von $\pm 0{\cdot}15^{\circ}$ bewirken. Hierdurch würden die absoluten Drucke im ungünstigsten Falle um $\pm 4\%$ entstellt sein. Dieser Fehler macht sich jedoch in erster Linie nur bei den Drucken unter 0·01 mm bemerkbar.

VII. Vorteile und Verbesserungen der Methode.

Da die vorliegende Methode eine Differentialmethode darstellt, fallen eine Reihe von Fehlerquellen heraus, die sonst schwer zu beseitigen wären. Als solche kommt hauptsächlich die Veränderlichkeit der Platindrähte in Betracht. Es erwies sich in dieser Hinsicht als günstig, dass die Platindrähte — zwecks einer besseren Akkomodation — vorher nicht platiniert wurden. Einerseits wäre zwar der Wärmeaustausch zwischen Draht und Gas besser, andererseits ist es aber schwer, auf diese Weise zwei gleiche Drähte zu erhalten, vor allem, was ihre Widerstände und deren Unveränderlichkeit anbetrifft. Mit der Zeit werden platinierte Drähte durch den Gebrauch viel grössere Veränderungen ihrer Oberfläche aufweisen als blanke Drähte. Da hier eine Differentialmethode benutzt wurde, ist das Platinieren an sich schon kaum nötig. Bei den Messungen mit Joddampf z. B. wurde beobachtet, dass die Drähte Veränderungen unterlagen, die sich bei den Nullpunktseinstellungen des Galvanometers bemerkbar machten. Bei den Versuchen mit Wasserdampf trat dieses nur wenig in Erscheinung. Insofern wurde die Methode zunächst für diesen Fall ausgebaut. Es unterliegt wohl aber keinem Zweifel, dass sie sich nach der bisherigen Bewährung auch ebenso gut auf alle anderen Fälle ausdehnen lässt, vor allem auch zur Messung absoluter Drucke, wobei der Apparat, einmal mit irgendeinem Gase geeicht, auf jeden Fall anwendbar ist. Hierzu ist nach den gemachten Erfahrungen in erster Linie die Wahl eines wirklich konstanten Heizdrahtes erforderlich.

VIII. Zusammenfassung.

1. Zur Messung kleiner Drucke wurde eine Differentialmethode unter Benutzung der Wärmeleitfähigkeitsänderungen bei kleinen Drucken entwickelt.

2. Es wurden Messungen am Kupferjodür, an Schwefelsäure-Wassergemischen und an Glycerin-Wassergemischen ausgeführt.

3. Die Dampspannungsmessungen über Schwefelsäure von Regnault wurden verbessert, die von Dieterici bestätigt.

4. Bei der Berechnung der Mischungswärme von Schwefelsäure-Wassergemischen wurde die Anwendbarkeit der Nernstschen Theorie der „ideal konzentrierten Lösungen" nachgewiesen.

5. Die Messungen über Schwefelsäure und Glycerin nach Katz wurden diskutiert.

6. Die Ausdehnung der Methode auf die Messung absoluter Drucke wird in Aussicht gestellt.

Zum Schluss ist es mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Nernst für die Erlaubnis, diese Arbeit im hiesigen Institut ausführen zu dürfen, geziemend zu danken.

Ganz besonders möchte ich aber Herrn Dr. Bennewitz für die Anregung und stete Hilfe bei dieser Arbeit meinen ergebensten Dank aussprechen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Berlin.
November 1921 bis März 1923.

Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. V.

Der Reaktionsmechanismus der Manganatreduktion und seine Abhängigkeit von der Alkalität.

Von

Josef Holluta.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der Deutschen Technischen Hochschule in Brünn.)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 18. 6. 23.)

In der 3. Abhandlung dieser Reihe[1]) wurde bereits die Reduktion des Manganates durch Formiat behandelt und gefunden, dass sie im wesentlichen nach der Gleichung:

$$MnO_4'' + HCO_2 = MnO_2 + CO_3'' + OH' \qquad (1)$$

verläuft. Es wurde festgestellt, dass Hydroxylionen die Geschwindigkeit der Reaktion dahingehend beeinflussen, dass mit steigender Alkalität die Geschwindigkeitskoeffizienten sinken. Durch zwei Messungsreihen wurde nachgewiesen, dass die gemessene Reaktion zweiter Ordnung verläuft. Es wurden Störungen gefunden, die auf die Bildung des Mangansuperoxydniederschlages, auf dessen wechselnde Zusammensetzung und auf seine Adsorptionsfähigkeit, sowie auf Verschiebungen der Dissoziationsverhältnisse der Reaktionsteilnehmer zurückzuführen waren.

In einer weiteren Arbeit[2]) wurde die Permanganatreduktion in alkalischer Lösung untersucht und festgestellt, dass sie bis zum Er-

[1]) Holluta, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 32 (1922).
[2]) Holluta, Zeitschr. f. physik. Chemie **102**, 276 (1922).

reichen der Manganatstufe messbar langsam nach der zweiten Ordnung vor sich geht. Ihre Geschwindigkeit erwies sich um ein vielfaches grösser als die der Manganatreduktion unter gleichen Versuchsbedingungen. Weiter wurde gefunden, dass das entstandene Manganat als Zwischenprodukt erst dann weiter reagiert, bis nahezu alles Permanganat verbraucht ist.

Zur Erklärung dieser letztgenannten Erscheinung und der niedrigen Reaktionsordnung der Permanganatreduktion wurde angenommen, dass die Oxydation des Formiates nicht durch das Permanganat selbst, sondern durch atomaren Sauerstoff erfolge, der sich in einem, der gemessenen Reaktion vorgelagerten Gleichgewichte durch Wechselwirkung der Permanganat- und Hydroxylionen bildet. Diese Annahme wurde auf Grund von Potentialmessungen des Manganates und Permanganates und der Abhängigkeit der Sauerstoffdrücke beider Anionen in Lösung von der Hydroxylionenkonzentration begründet.

Weiter wurde in früheren Arbeiten[1]) wahrscheinlich gemacht, dass dem fünfwertigen Mangan, dessen intermediäre Bildung in schwach saurer und neutraler Lösung angenommen wurde, eine wesentliche Bedeutung für den Mechanismus der Permanganatreduktion zukommt. Gleichzeitig wurde die Vermutung ausgesprochen, dass es durch einen in stark alkalischer Lösung verlaufenden Reduktionsprozess des Permanganates gelingen müsste, diese Verbindung als Zwischenprodukt der Permanganat- bzw. Manganatreduktion vorübergehend zu stabilisieren.

Die vorliegende Arbeit hat den Zweck, die Natur des Hydroxylioneneinflusses auf die Geschwindigkeit der Manganatreduktion durch Formiat aufzuklären und festzustellen, ob auch hier die Sauerstoffabspaltungstheorie die beobachteten Tatsachen restlos deutet. Weiter sollte geprüft werden, ob in stark alkalischen Lösungen wirklich eine Verbindung des fünfwertigen Mangans als Zwischenprodukt der Manganatreduktion auftritt.

Der Reaktionsmechanismus bei geringer Hydroxylionenkonzentration.

Die im folgenden besprochenen Versuche wurden in gleicher Weise durchgeführt, wie dies bereits in den früheren Arbeiten mehrfach angegeben wurde. Die Feststellung der im Reaktionsgemisch zu ver-

[1]) Holluta, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 34 (1922); Holluta und Weiser, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 488 (1922).

schiedenen Zeiten noch vorhandenen Konzentration an höheren Oxydationsstufen des Mangans geschah wieder durch Einfliessenlassen eines aliquoten Teiles des Reaktionsgemisches in saure Jodkaliumlösung und Titration des ausgeschiedenen Jods mit normalhundertel Thiosulfatlösung. Die Berechnung des Oxydationswertes erfolgte stets unter Berücksichtigung der Tatsache, dass das ausgeschiedene Mangansuperoxyd, bzw. dessen Derivate in alkalischer Lösung nicht mehr als Oxydationsmittel wirken. Die Resultate der beiden ersten Versuchsreihen wurden aus Raumersparungsrücksichten nicht im Detail, sondern nur in Form der Mittelwerte der Geschwindigkeitskoeffizienten in den Tabellen 1 und 2 angegeben. Es war dies möglich, weil die meisten Versuche keinen nennenswerten Gang der Koeffizienten zeigen. Ausnahmen hiervon werden später getrennt besprochen.

Die Geschwindigkeitskoeffizienten der Versuche 9—15 wurden nach der Formel:

$$K_2 = \frac{100}{0{\cdot}4343 \cdot (\vartheta_2 - \vartheta_1)} \cdot \log \frac{(a - x_1)}{(a - x_2)} \qquad (2)$$

berechnet, sind also Konstanten erster Ordnung, dividiert durch die in ihnen enthaltene Formiationenkonzentration, daher numerisch gleich den Konstanten zweiter Ordnung, weil ein zehnfacher Formiationenüberschuss angewandt wurde.

In den Versuchen 1—8 wurden die Geschwindigkeitskoeffizienten nach der Formel:

$$K_2 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \cdot \left(\frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right) \qquad (3)$$

gerechnet. Die angegebenen Formeln, deren Herleitung bekannt ist, gestatten besser die Beobachtung eines Ganges der Geschwindigkeitskoeffizienten als jene, bei denen stets von der Anfangskonzentration ausgegangen wird. Es möge noch bemerkt werden, dass alle berechneten Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten reaktionsäquivalente Konzentrationseinheiten pro Minute bedeuten.

Diese Resultate zeigen, dass die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Hydroxylionenkonzentration keine so einheitliche ist, wie sie bei der Permanganatreduktion in alkalischer Lösung festgestellt werden konnte. Auch ist hier ein Sinken der Geschwindigkeit mit steigender Formiatkonzentration zu beobachten. Ein weiterer Umstand, der später noch getrennt besprochen werden wird, ist ein starkes Ansteigen der Geschwindigkeitskoeffizienten während eines Versuches, wenn die gemessene Reaktion mit sehr geringer Geschwindigkeit und bei Gegenwart höherer Hydroxylionenkonzentration verläuft.

Tabelle 1.

0·001 Mole Na_2MnO_4; 0·001 Mole HCO_2Na; n Mole $NaOH$ in 1000 ccm; $t = 14°$.

Versuch Nr.	n	K_2
1	0·1	1·15
2	0·2	0·84
3	0·3	0·79
4	0·4	0·80
5	0·5	0·89
6	0·6	1·03
7	0·8	(2·02)
8	1·0	(2·66)

Tabelle 2.

0·001 Mole Na_2MnO_4; 0·01 Mole HCO_2Na; n Mole $NaOH$ in 1000 ccm; $t = 14·2°$.

Versuch Nr.	n	K_2
9	0·1	0·85
10	0·2	0·64
11	0·3	0·64
12	0·4	0·68
13	0·6	0·78
14	0·8	0·90
15	1·0	1·00

Um den Gang der Geschwindigkeitskoeffizienten mit steigender Hydroxylionenkonzentration deutlicher ersichtlich zu machen, wurde in Fig. 1 der Zusammenhang beider Grössen graphisch dargestellt. Zum Verständnis der Figur sind weitere Erläuterungen nicht erforderlich. Es möge hier nur bemerkt werden, dass in derselben die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskoeffizienten sowohl von der Gesamtalkalität (Kurve I und II), als auch von der Hydroxylionenkonzentration (Kurve III und IV) dargestellt ist. Zur Schätzung der letzteren wurden die Angaben über die Leitfähigkeit von Natronlaugen von Kohlrausch[1]) benutzt und aus diesen die Dissoziationsgrade berechnet.

Sowohl aus den Tabellen, wie auch aus der Figur[2]) ist zunächst deutlich zu ersehen, wie zumindest zwei Einflüsse für die Abhängigkeit

[1]) Kohlrausch-Holborn, Die Leitfähigkeit der Elektrolyte, II. Aufl., S. 186 (1916).

[2]) In meiner letzten Arbeit, loc. cit. S. 284, wurde in der Figur bei der Darstellung der Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten der Permanganatreduktion in alkalischer Lösung von der Alkalität die Ordinaten- und Abzissenachse verwechselt. Die Formulierung der Gleichungen der Geraden erfolgte in richtiger Weise und bleiben daher auch sämtliche Schlussfolgerungen, die daraus gezogen wurden, vollständig aufrecht.

der Geschwindigkeit von der Alkalität der Lösung massgebend sind, von welchen der eine mit steigender Hydroxylionenkonzentration wächst und schliesslich alleinherrschend wird, während der andere nur bei niedrigem Gehalt der Lösung an Hydroxylionen eine wesentliche Rolle zu spielen scheint. Bei sehr geringer Alkalität (unter 0·1 Mole *NaOH* kann man nicht gehen, da bei Gegenwart eines Acceptors leicht Zersetzung des Manganats in Mangansuperoxyd und Permanganat eintritt) sinkt die Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Hydroxylionenkonzen-

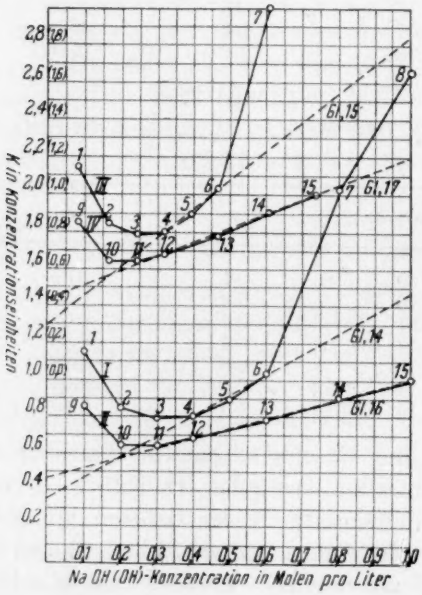


Fig. 1.

tration (Versuche 1, 2, 3, 9, 10). Es folgt dann eine Periode, während welcher die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von der Alkalität zu sein scheint, um dann um so rascher proportional derselben anzusteigen (Versuche 3, 4, 10, 11 und 12—15). Der Verlauf der Kurven ist, wie die Figur zeigt, bei den sehr verschiedenen Formiationenkonzentrationen ganz gleichartig. Die Ausnahmsstellung der Versuche 7 und 8 konnte noch nicht genügend geklärt werden und muss einer späteren Untersuchung vorbehalten bleiben, bis eine kühlere Jahreszeit die Wiederholung der Versuche ermöglicht.

Wendet man auf die Manganatreduktion die Anschauungen an,

die ich in meiner letzten Arbeit[1]) entwickelt habe, so ergibt sich zunächst, dass die Sauerstoffabspaltung des Manganates unter gleichzeitiger Bildung von Hydroxylionen erfolgt, im Gegensatz zum Permanganat, wo bei diesem Prozess Hydroxylionen verbraucht werden. Der Reaktionsverlauf lässt sich demgemäss in erster Annäherung durch die Gleichungen:

$$MnO_4'' + H_2O = MnO_2 + 2\,OH' + O \ldots \text{Gleichgewicht} \quad (4)$$

$$O + HCO_2' + OH' = CO_3'' + H_2O \ldots\ldots\ldots \text{wird gemessen} \quad (5)$$

beschreiben.

Die Hydroxylionen greifen daher in zweifacher Weise in den Reaktionsverlauf ein. Erstlich hängt der Druck des vom Manganat abgespaltenen Sauerstoffes ausser von der Konzentration des letzteren auch noch vom Gehalt der Lösung an Hydroxylionen ab. Dadurch wird die Konzentration des atomaren Sauerstoffes in der Lösung von den Hydroxylionen mitbestimmt. Letztere nehmen aber auch an der gemessenen Reaktion (5) teil.

Fragt man sich nun, welcher der beiden Einflüsse für die Grösse der Geschwindigkeitskoeffizienten bestimmend ist, so lautet die Antwort dahin, dass dies nur der Einfluss auf Gleichgewicht (4) sein kann. Das Eingreifen der Hydroxylionen in die gemessene Reaktion besteht ja entweder in einer Neutralisation des primär durch Oxydation des Formiations entstandenen Bikarbonations oder in einer sauerstoffübertragenden Wirkung durch Bildung eines Anlagerungsproduktes des atomaren Sauerstoffes von der Form HO_2'. Beide Vorgänge, welcher von ihnen auch tatsächlich erfolgt, müssen bei einem Überschuss an Hydroxylionen momentan verlaufen. Es ist daher bei den weiteren Überlegungen nur der erste Einfluss zu berücksichtigen.

Berechnet man den Druck, unter welchem der atomare Sauerstoff vom Manganat abgespalten wird, mit Hilfe der in der vorigen Arbeit berechneten Gleichgewichtskonstanten des Vorgangs (4), so ergibt sich die Beziehung:

$$p_{O_2} = \frac{795 \cdot 10^4 \cdot [MnO_4'']^2}{[OH']^4}. \quad (6)$$

Aus dieser Gleichung ergeben sich nun die Sauerstoffdrücke für eine Manganatkonzentration von 1·0 und eine Hydroxylionenkonzentration von 0·084 und 0·164 (entsprechend der Gesamtalkalität 0·1 und 0·2) zu $1{\cdot}6 \cdot 10^{11}$ und $1{\cdot}1 \cdot 10^{10}$ Atmosphären. Vergleicht man diese beiden Drücke mit den zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten der

[1]) Loc. cit. **102**, 286 ff. (1922).

Versuche 1 und 2, so ist sofort zu ersehen, dass die letzteren nur einer Wurzelfunktion dieser Drücke proportional sein können. Diese Funktion muss sich aus der Beziehung, die zwischen Hydroxylionenkonzentration und Geschwindigkeitskoeffizienten besteht, berechnen lassen, wenn tatsächlich der von der Theorie geforderte Zusammenhang zwischen Sauerstoffdruck und Reaktionsgeschwindigkeit vorhanden ist. Die gesuchte Beziehung wird sich störungsfrei, wie aus Figur 1 ersichtlich ist, nur bei den Versuchen 1, 2, 9 und 10 finden. Es ergibt sich für die Versuche 1 und 2, dass die Geschwindigkeitskonstante verkehrt proportional der Quadratwurzel aus der Hydroxylionenkonzentration sich ändert. Diese Abhängigkeit wird durch die Gleichung:

$$K_2 = \frac{0{\cdot}337}{\sqrt{[OH']}} \tag{7}$$

beschrieben.

Daraus folgt, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten proportional der achten Wurzel aus den Sauerstoffdrücken bei der entsprechenden Hydroxylionenkonzentration und bei einer Manganatkonzentration von ein Mol sein müssen, für welch letztere die Geschwindigkeitskoeffizienten ja definitionsgemäss Geltung haben. Wir erhalten die Gleichung:

$$K_2 = \frac{0{\cdot}337}{\sqrt[8]{795 \cdot 10^4}} \cdot \sqrt[8]{p_{O_2}}. \tag{8}$$

Setzen wir die oben für p_{O_2} erhaltenen Werte ein, so ergibt sich für den Geschwindigkeitskoeffizienten des Versuches 1 der Wert 1·16, für den des Versuches 2 der Wert 0·83; und ist diese Übereinstimmung in Anbetracht der nicht exakten Berechnung der Gleichgewichtskonstanten aus den Potentialen wohl als eine sehr gute zu bezeichnen.

Für die Versuche 9 und 10 ergeben sich auf analoge Weise berechnet die Gleichungen:

$$K_2 = \frac{0{\cdot}253}{\sqrt{[OH']}} \tag{9}$$

und

$$K_2 = \frac{0{\cdot}253}{\sqrt[8]{795 \cdot 10^4}} \cdot \sqrt[8]{p_{O_2}}. \tag{10}$$

Daraus berechnen sich für K_2 die Werte 0·87 und 0·63.

Hierdurch ist bewiesen, dass der Einfluss der Hydroxylionenkonzentration auf den Geschwindigkeitskoeffizienten tatsächlich auf der Abhängigkeit der Sauerstoffdrücke und damit der Konzentration des abgespaltenen oxydierenden Sauerstoffes in der Lösung von der Hydroxylionenkonzentration beruht. Gleichzeitig ist die gefundene Über-

einstimmung ein Beweis für die in der vorigen Arbeit entwickelte Anschauung über die Natur der oxydierenden Wirkung des Permanganates und Manganates. Ganz analoge Verhältnisse, welche nur viel deutlicher ausgeprägt sind, finden sich bei der Manganatreduktion durch Formaldehyd. Auch hier ergibt sich eine den Gleichungen (7) und (9) vollkommen entsprechende Beziehung. Die Reaktion ist dort nur insofern komplizierter, als die weitere Reduktion des Manganates durch das aus dem Formaldehyd primär entstehende Formiat als Folgereaktion auftritt.

Die Konstanten 0·337 und 0·253 sind abhängig von der Natur des Akzeptors und von dessen Molekularzustand in der Lösung. Da, speziell in unserem Falle, es nicht anzunehmen ist, dass bei gleicher stark überschüssiger Hydroxylionenkonzentration das Formiat in den beiden so stark voneinander verschiedenen Anfangskonzentrationen, in welchen es angewendet wurde, denselben Molekularzustand hat, so zeigt die Konstante in beiden Versuchsreihen verschiedene Werte. Bei der Reaktion Manganat-Formaldehyd nimmt diese Grösse entsprechend der bedeutend stärkeren Reduktionswirkung des letzteren auch ganz wesentlich höhere Werte an.

Bei der Formulierung der Gleichungen (6) bis (10) wurde angenommen, dass die Hydroxylionen wirksam sind. Es ergeben sich auch gleichartige Beziehungen, wenn man die tatsächliche Gesamtalkalität einsetzt. Es ändern sich nur die Proportionalitätsfaktoren. Man wird näheren Einblick in die hier herrschenden Verhältnisse wohl erst dann gewinnen können, wenn durch weitere Versuche, die den Einfluss möglichst vieler Reduktionsmittel umfassen müssen, die Natur der vom Acceptor abhängigen Konstanten näher aufgeklärt ist. Jedenfalls verspricht aber die Anwendung der hier neuerlich durch die Versuchsresultate erhärteten Anschauung über die Wirkungsweise von Permanganat und Manganat auf die Kinetik anderer Oxydations-Reduktionsprozesse weitere Erfolge, insbesondere was die Aufklärung des Wasserstoff- und Hydroxylioneneinflusses anbetrifft.

Schon bei den nächsten Versuchen zeigen sich Abweichungen von den eben besprochenen Beziehungen, ein Zeichen dafür, dass ein neuer Einfluss hinzutritt, der nach dem bereits Gesagten nur in einem geänderten Eingreifen der Hydroxylionen in den Sauerstoffabspaltungsprozess des Manganates bestehen kann. Die Geschwindigkeitsverminderung, welche mit steigender Hydroxylionenkonzentration zu beobachten war, wird geringer, als sie es nach den gefundenen Beziehungen werden müsste. Es macht sich dies im übrigen bereits in den Ver-

suchen 1, 2, 9 und 10 bemerkbar, und man kann es dort daran erkennen, dass die aus Gleichung (8) und (10) berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten mit steigender Hydroxylionenkonzentration stärker sinken, als die tatsächlich beobachteten.

Eine Änderung des Hydroxylioneneinflusses bei der Sauerstoffabspaltung des Manganates dürfte wohl von der Bildung eines neuen Zwischenproduktes oder eines anderen Endproduktes begleitet sein. Bei der Formulierung der Gleichungen (4) und (5) wurde von der Annahme ausgegangen, dass Mangansuperoxyd das Endprodukt der Manganatreduktion vorstellt, und dass letzteres durch direkte Sauerstoffabspaltung aus dem Manganat entsteht. Es ist jedoch, besonders bei höheren Alkalitäten, wahrscheinlich, dass Derivate des vierwertigen Mangans entstehen und besteht ausserdem noch die Möglichkeit der intermediären Bildung von Manganimanganaten.

Unsere Kenntnis von den Manganiten, insbesondere von ihrer Zusammensetzung und ihrer Konstitution ist noch sehr lückenhaft. Es kann auch nach den neuesten Untersuchungen über diesen Gegenstand nicht von einer restlosen Aufklärung der ganzen Angelegenheit gesprochen werden. Die schwankende Adsorptionsfähigkeit der auf nassem Wege erhaltenen Niederschläge, weiter die sehr schwach saure Natur der manganigen Säure sind die Ursachen für das Versagen jeder analytischen Methode, welche sonst über die Zusammensetzung des primär entstehenden reinen Produktes Aufschluss geben könnte. Die Zusammensetzung der auf trockenem Wege erhaltenen Derivate des Mangansuperoxyds, die im übrigen auch sehr stark schwankt, kann nicht ohne weiteres auch für die auf nassem Wege, durch verschiedenartige Reduktionsprozesse des Manganates und Permanganates primär entstehenden Verbindungen angenommen werden.

Alle auf letztgenanntem Wege erhaltenen Verbindungen der manganigen Säure mit Alkalien, um die es sich ja im vorliegenden Falle vorwiegend handelt, die vor der Analyse gewaschen wurden, zeigen einen auffallend hohen Gehalt an Mangan, der, obwohl mitunter Produkte von einigermassen konstanter Zusammensetzung erhalten wurden, doch ein Zeichen dafür ist, dass eine weitgehende Zersetzung beim Waschprozess stattgefunden hat. Bei jedem Waschprozess mit Wasser muss Hydrolyse bzw. Freiwerden von Mangansuperoxyd oder von dessen Hydraten, bei Verwendung alkalisch reagierender Waschwässer Adsorptionserscheinungen auftreten. Es zeigen also die tatsächlich erhaltenen Verbindungen bei der Analyse niemals die Zusammensetzung der ursprünglich entstandenen Produkte.

In neuester Zeit haben Sarkar und Dhar[1]) Manganite hergestellt und ebenfalls Verbindungen mit hohem Mangangehalt erhalten. Die von ihnen für die Zusammensetzung der Manganite angegebenen Formeln zeigen wohl Übereinstimmung infolge der gleichartigen Behandlungsweise der primär entstandenen Niederschläge, deuten auf einige stöchiometrische Beziehungen und Regelmässigkeiten bei der Bildung der Manganite hin, die mit der Gruppe des Kations im periodischen System wechseln, jedoch tragen sie gleichzeitig alle das Merkmal der stattgefundenen Zersetzung, den hohen Gehalt an Mangansuperoxyd. Im übrigen können Herstellungsmethoden dieser Art in saurer und neutraler Lösung nie zu den primären Produkten führen, da diese schon durch den Einfluss der, gleichzeitig mit den Manganiten entstehenden oder bereits vorhandenen Wasserstoffionen wesentlich verändert, wenn nicht zerstört werden müssen. Die beiden Autoren führen auch an, dass Manganite der Alkalien auf diesem Wege nicht erhalten werden können und sich in diesem Falle Produkte stark wechselnder Zusammensetzung ergeben.

Dagegen ist in alkalischer Lösung die Bildung und Haltbarkeit von kationreicheren Verbindungen zu erwarten. Tatsächlich wurden auch bei den wenigen diesbezüglichen Versuchen, die sich in der Literatur[2]) angegeben finden, stets alkalireichere Verbindungen[3]) erhalten. Auch hier bestehen jedoch die oben angedeuteten Bedenken gegen die Auffassung, dass diese so erhaltenen Produkte die primär entstandenen sind.

Wir finden also in den bisher über diesen Gegenstand angestellten Untersuchungen wenig Anhaltspunkte für die Beurteilung der Zusammensetzung des primär entstandenen Mangansuperoxydderivates. Wesentlich ist nur die aus allen diesen Arbeiten hervorgehende Tatsache, dass die, durch Reduktion von Permanganat, sowohl in saurer und noch mehr in alkalischer Lösung entstehenden Produkte Kationen und reichlich Wasser enthalten, welch letzteres, da es auch durch mannigfaltige Trockenprozesse nicht oder nur bis zu einer gewissen Grenze entfernt werden kann, als Konstitutionswasser anzusehen ist. Es lässt sich daraus mit Sicherheit schliessen, dass in alkalischer

---

[1]) Zeitschr. . anorg. Chemie **121**, 135 (1922).

[2]) Die Literatur findet sich zusammengestellt in Abbeg, Handbuch der anorg. Chemie IV, 2, S. 834ff.

[3]) Hoenig und Zatzek, Monatsh. f. Chemie **4**, 738 (1885); Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **48**, II (1886), und andere Autoren.

Lösung hydratartige Verbindungen entstehen, die bis zu einem gewissen Grade auch ausgesprochenen Salzcharakter tragen.

Die schwach sauren Eigenschaften des vierwertigen Mangans machen in stärker alkalischen Lösungen auch die primäre Bildung von Ionen der manganigen Säure wahrscheinlich, die jedoch unter den gegebenen Umständen sofort durch Hydrolyse zersetzt werden müssen. Der Vorgang ihrer Bildung und weiteren Zersetzung bei unserer Reaktion wäre daher durch die Gleichungen:

$$MnO_4'' = MnO_3'' + O \qquad (11)$$

$$MnO_3'' + 3\,H_2O = Mn(OH)_4 + 2\,OH' \qquad (12)$$

zu beschreiben. Im langsam sich einstellenden Gleichgewicht (11) werden daher die Manganitionen gebildet, um sofort in der unmessbar rasch erfolgenden Reaktion (12) weiter zersetzt zu werden. Das Gleichgewicht und damit die Sauerstoffabspaltung des Manganats ist wohl unabhängig von den Hydroxylionen, doch bilden sich solche in der unmessbar rasch verlaufenden Folgereaktion (12) in gleicher Menge, wie bei dem Gleichgewicht (4). Der Hydroxylioneneinfluss auf die Sauerstoffabspaltung des Manganates bleibt also derselbe, gleichgültig ob die Bildung von Manganit oder Mangansuperoxyd erfolgt.

Ein vollständiger Verlauf der Reaktion (12) ist anzunehmen, wenn sich zunächst vorübergehend beständige kolloide Lösungen des Mangansuperoxydderivates bilden. Wird jedoch, bei reichlicherem Salzgehalt der Lösung oder bei höherer Temperatur ein rasches Ausfallen eintreten, so wird dadurch eine Salzbildung begünstigt, die für unsere Reaktion dann insofern von Bedeutung ist, als hierbei Hydroxylionen verbraucht werden. Unter den Versuchsbedingungen, welche ich eingehalten habe, tritt ein Ausfallen des Reaktionsendproduktes meist erst im letzten Drittel der Reaktion ein. Es zeigen sich dann auch Unregelmässigkeiten, die zum Teil auf die eben erörterten Umstände zurückzuführen sind. Auch ist anzunehmen, dass selbst bei Bildung und vorübergehender Beständigkeit der kolloiden Lösung die Reaktion (12) nicht vollständig verläuft, sondern Ionen der manganigen Säure in ganz ausserordentlich geringer Konzentration beständig sind. Dies gilt selbstverständlich auch bei Eintreten von Manganitbildung. Es spricht dafür die bekannte Tatsache, dass auf nassem Wege hergestellter Braunstein, der immer hydratisiert ist und je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger Alkali oder andere Kationen enthält, wenn er neuerlich in Alkalilaugen suspendiert wird, sich viel leichter und bedeutend rascher durch Chlor zu Permanganat oxydieren lässt, als trockenes Mangansuperoxyd.

Was die Bedeutung der Adsorptionsfähigkeit des Mangansuperoxydes und seiner Derivate für unsere Reaktion anbelangt, so ist hier folgendes zu bemerken. Die Adsorption wird begünstigt durch die der Niederschlagsbildung vorausgehende Entstehung kolloider Lösungen und sie wird besonders in ihrer Bedeutung für den Reaktionsverlauf der Manganatreduktion herabgesetzt durch rasches Ausfallen des Niederschlages. Zunächst würde jede Adsorption von Formiat eine Störung des normalen Reaktionsverlaufes deshalb hervorrufen, weil durch diesen Vorgang oxydierbares Anion der Reaktion entzogen werden und dessen reagierende Konzentration daher mehr abnehmen würde, als es durch den Verlauf der Manganatreduktion allein der Fall wäre. Ein regelmässiges Sinken der Geschwindigkeitskoeffizienten — die unmittelbare Folge eines solchen Adsorptionsvorganges — war nun wohl mitunter, sowohl in der dritten Arbeit dieser Reihe als auch bei den jetzt durchgeführten Versuchen zu beobachten. Es trat aber nur gegen Ende der Reaktion und in einem so geringen Ausmasse hervor, dass es nahezu niemals die sich normal ergebenden Versuchsfehler, die insbesonders nach eingetretener Niederschlagsbildung grösser werden, überstieg. Es geht daraus hervor, dass dieser Vorgang bei unserer Reaktion nur in so geringem Umfang erfolgt, dass derselbe für den Reaktionsverlauf keine Bedeutung gewinnt. Dies ist auch verständlich, wenn man berücksichtigt, dass Kationen vom Mangansuperoxyd viel leichter adsorbiert werden als Anionen und ausserdem in unserem Fall in bezug auf die Formiationen ein ganz bedeutender Überschuss an ersteren stets vorhanden ist.

Es ist nach dem eben angeführten daher anzunehmen, dass durch die Adsorption seitens des ausfallenden Niederschlages nur eine Entladung von Hydroxylionen erfolgt; vor allem wohl derjenigen, die im Hydratisierungsprozess [Gleichung (12)] entstehen. Dieser Vorgang müsste nach dem Schema:

$$2\,NaOH + x\,MnO_2 \rightarrow Na_2O\,.\,x\,MnO_2 + H_2O \qquad (13)$$

verlaufen. Als Adsorptionsvorgang ist er an keine stöchiometrischen Verhältnisse gebunden. Es ist auch anzunehmen, dass die Adsorption keinen solchen Betrag erreicht, dass er durch eine, nicht im normalen Reaktionsverlauf begründete Verminderung der Hydroxylionen als stark störender Umstand in Betracht käme. Es ist bekannt, dass bei einem Kolloid die Adsorption von Alkalien bzw. Salzen nur in einem solchen Ausmasse erfolgen kann, das der vom Kolloid aufgenommenen, im Verhältnis zur vorhandenen Wassermenge entspricht. Da das Mangansuperoxydderivat in unserem Falle nach den bisher bekannten Ver-

suchen darüber und nach den Zusammensetzungen der gewaschenen Manganite zu schliessen pro Mol nicht mehr als 5 Mole Wasser aufnehmen kann, beträgt der durch Adsorption mögliche Verlust an Alkali bei unseren Versuchsbedingungen nicht mehr als einige Hundertstel Prozent der vorhandenen Alkalimenge, ein Betrag, der wohl mitunter geringfügige Störungen, nicht aber einen Einfluss auf das Reaktionsbild haben kann. Dies ist um so mehr wahrscheinlich, als in unserem Falle die Hydroxylionen nur die Sauerstoffabspaltung beeinflussen, nicht aber die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktion. Es ist also der geänderte Hydroxylioneneinfluss bei steigender Alkalität weder durch die Bildung von Manganiten, noch durch die Adsorptionswirkungen des Mangansuperoxydderivates zu erklären.

Es wäre an dieser Stelle noch von einer Störung zu sprechen, die sich bei manchen Versuchen besonders ausgeprägt vorfand, und zwar nur bei den Versuchen 1 bis 8. Die Manganatreduktion verläuft unter diesen Versuchsbedingungen nur sehr langsam. Bis zum Erreichen eines Umsatzes von 90% waren über 3000 Minuten erforderlich. Es war mit den hier vorhandenen Mitteln nicht möglich, die Temperatur im Thermostaten auf so lange Zeit, Tag und Nacht in nur tagsüber geheizten Räumen genügend konstant zu halten. Gegen Ende der Reaktion, im letzten Viertel des Umsatzes, wo die Anwendung grosser Zeitintervalle notwendig war, waren auch Schwankungen von 2 bis 3° meist abwärts nicht zu vermeiden. In den Versuchen 1 bis 6 überschritt das Schwanken der Geschwindigkeitskoeffizienten nur in den seltensten Fällen den Betrag von 7%, so dass ich auf die genaue Wiedergabe der Versuchsresultate verzichten konnte. Wie Tabelle 3 zeigt, ist dies jedoch in den Versuchen 7 und 8 nicht der Fall. Hier ist vielmehr ein ganz bedeutendes Ansteigen der letzten Geschwindigkeitskoeffizienten zu merken, das sich durch eine Temperatursteigerung während dieser Zeit nicht erklären lässt.

Tabelle 3.

ϑ in Min.	K_7	K_8
30	(2·92)	(3·77)
90	2·27	2·79
270	2·04	2·43
450	2·09	2·64
600	2·07	2·77
1440	2·67	3·77
2880	5·24	9·56

Ein bedeutend geringeres Ansteigen der letzten Geschwindigkeitskoeffizienten war auch bei einzelnen anderen Versuchen dieser Versuchsreihe festzustellen, aber nie in einem solchen Ausmasse, wie es in der Tabelle angegeben ist. Bei den Versuchen 9 bis 15 wurde diese Erscheinung überhaupt nicht beobachtet. Das Ansteigen der Geschwindigkeitskoeffizienten wird daher durch einen langsamen Verlauf der Reaktion, durch hohe Hydroxylionenkonzentration, sowie durch Umstände begünstigt, unter welchen sich als Endprodukt der Reaktion kolloide Lösungen bilden, die der weiteren Einwirkung des Reduktionsmittels zugänglich sind. Diese Tatsachen legten es nahe, den Grund für das Auftreten dieser Erscheinung in einer langsam verlaufenden Folgereaktion zu suchen, in welcher das gebildete Mangansuperoxyd bzw. dessen Derivat weiter reduziert wird.

Insbesonders aus den Versuchen Brauners[1]) über die Reduktion des Permanganats durch Arsenit geht hervor, dass eine weitere Reduktion des Mangansuperoxydes in alkalischer Lösung unter bestimmten Bedingungen sogar vollständig veslaufen kann. Die folgenden Versuche zeigen ebenfalls, dass eine solche Reduktion auch durch Formiat eintritt. Die in der Tabelle 4 verzeichneten Versuche zeigen, dass letztere jedoch bei unserer Reaktion nur in viel geringerem Ausmasse erfolgt, aber weit genug reicht, um die beobachteten Differenzen zu erklären. Die Versuche wurden bei Wasserbadtemperatur und bei Gegenwart eines reichlichen Überschusses an Formiationen durchgeführt. Vorversuche zeigten ferner, dass das Überschreiten des Oxydationswertes des vierwertigen Mangans in alkalischer Lösung deutlicher und rascher bei Verwendung stärkerer Reduktionsmittel, wie z. B. Formaldehyd, auftritt. Es ist dann bereits in der Kälte und nach kürzerer Zeit wahrnehmbar.

Tabelle 4.

0·0225 Mole Na_2MnO_4, 0·45 Mole HCO_2Na, 1·0 Mol $NaOH$ im Liter.

Versuch Nr.	Dauer der Einwirkung	Verbrauch an ccm $^1/_{100}$ n. $Na_2S_2O_3$	% MnO_2 zersetzt
16	1 Stunde	18·20	1·4
17	2 „	18·05	2·2
18	4 „	17·58	4·8
19	6 „	17·33	6·2
20	4 „	36·70	0·7

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chemie **55**, 225 (1916).

Versuch 20 zeigt, dass vom Manganat allein in derselben Konzentration und unter sonst gleichen Bedingungen in der Zeit von 4 Stunden nur 0·7% zersetzt werden. Die Versuchsbedingungen der vorangeführten Versuche waren so gewählt, dass eine nahezu momentane Reduktion des Manganats zu Mangansuperoxydhydrat erfolgte, welch letzteres dann erst weiter reduziert wurde. Diese Reaktion scheint am Beginn sehr langsam zu verlaufen, zeigt also eine geringe Anfangsbeschleunigung.

Es ist klar und aus dem aus Tabelle 4 zu entnehmenden verständlich, dass ein solcher Vorgang nur dort in kinetischen Versuchen störend zum Ausdruck kommen kann, wo auch die Geschwindigkeit der gemessenen Reaktion sehr gering ist, so dass die weitere Reduktion des entstandenen Niederschlages während dieser Zeit merkliche Fortschritte machen kann. Aus diesen vorläufigen Resultaten lässt sich noch kein Schluss auf den Verlauf der Folgereaktion und die stöchiometrischen Verhältnisse der Manganitreduktion ziehen. Ihr Verlauf scheint nicht einfach zu sein.

Wie aus Fig. 1 ersichtlich ist, zeigen alle Kurven von einer Hydroxylionenkonzentration von 0·4 ab einen geradlinigen Verlauf. Die Geschwindigkeitskonstante steigt mit steigender Hydroxylionenkonzentration. Dies bedeutet, dass bei diesen Konzentrationen der Geschwindigkeitszuwachs, die Reaktionsbeschleunigung direkt proportional der ersten Potenz der Hydroxylionenkonzentration ist. Wir haben es hier anscheinend mit einem ganz ähnlichen Einfluss der Hydroxylionen zu tun, wie er bei der Permanganatreduktion in alkalischer Lösung beobachtet werden konnte. In Gleichung 5, der gemessenen Reaktion, haben wir im übrigen denselben Vorgang vor uns, der auch bei der Permanganatreduktion gemessen wird. Der bedeutende Unterschied in den Reaktionsgeschwindigkeiten ist darauf zurückzuführen, dass der Sauerstoff in beiden Fällen unter ganz verschiedenem Druck abgespalten wird und wirksam ist.

Ebenso wie in der vierten Arbeit dieser Reihe lassen sich auch hier die Gleichungen der Geraden formulieren, welche die Hydroxylionenwirkung beschreiben. Es ergeben sich folgende Beziehungen zwischen Geschwindigkeitskoeffizient und Hydroxylionenkonzentration:

Versuch 4—6:
$$K_2 = 1{\cdot}10\, C_{NaOH} + 0{\cdot}35 \quad (14)$$
$$K_2 = 1{\cdot}55\, C_{OH'} + 0{\cdot}29 \quad (15)$$

Versuch 11—15:
$$K_2 = 0{\cdot}55\, C_{NaOH} + 0{\cdot}46 \quad (16)$$
$$K_2 = 0{\cdot}77\, C_{OH'} + 0{\cdot}34 \quad (17)$$

Die folgende Tabelle zeigt, wie gut diese Gleichungen mit den experimentell erhaltenen Resultaten übereinstimmen.

Tabelle 5.

Versuch Nr.	C_{NaOH}	$C_{OH'}$	K_2 gemessen	K_2 berechnet	
				aus Gl. 1 u. 16	aus Gl. 15 u. 17
4	0·4	0·320	0·80	0·79	0·79
5	0·5	0·396	0·89	0·90	0·90
6	0·6	0·469	1·03	1·01	1·02
11	0·3	0·243	0·64	0·63	0·62
12	0·4	0·320	0·68	0·68	0·68
13	0·6	0·469	0·78	0·79	0·79
14	0·8	0·606	0·90	0·90	0·90
15	1·0	0·735	1·00	1·00	1·00

Eine Ausnahme bilden die Versuche 7 und 8. Worauf dies zurückzuführen ist, kann heute noch nicht gesagt werden, da eine Wiederholung der Versuche wegen der indessen fortgeschrittenen Jahreszeit derzeit unmöglich ist. Es ist diesem Umstande deshalb keine wesentliche Bedeutung für die weiteren Überlegungen beizumessen, weil sich in den Versuchen 9 bis 15 diese Erscheinung nicht wiederholt. Es scheint, dass diese Ausnahme im Zusammenhange steht mit der Geschwindigkeitssteigerung gegen Ende der Reaktion, die auch nur bei diesen beiden Versuchen in einem derartig hohen Masse aufgetreten ist.

Die Geschwindigkeit der unbeschleunigten Reaktion, die sich theoretisch aus den Gleichungen (14) bis (17) ergibt, zeigt hier bedeutende Unterschiede, je nachdem man sie aus Gleichung (14) bzw. (16) oder aus Gleichung (15) bzw. (17) berechnet. Sie sind viel grösser als die bei der Permanganatreduktion gefundenen. Sie ergibt sich im Mittel zu 0·36, eine Zahl, der in unserem Falle keinerlei Bedeutung zukommt, da der Hydroxylioneneinfluss hier nicht einheitlich ist und bei niedrigen Hydroxylionenkonzentrationen ganz wesentlich von dem durch die Gleichungen beschriebenen abweicht. Es lässt sich aus energetischen Gründen vermuten, dass die Geschwindigkeit der Manganatreduktion durch Formiat in neutraler Lösung ausserordentlich gross sein muss; spaltet doch Manganat sich unter diesen Bedingungen augenblicklich in Permanganat und Mangansuperoxydhydrat. Aus Gleichung (7) und (9) ergibt sich auch für sehr niedrige Hydroxylionenkonzentration eine sehr hohe Geschwindigkeitskonstante. Auch der Druck, unter dem der Sauerstoff abgespalten wird, erreicht unter diesen Bedingungen besonders hohe Werte.

Es ist klar, dass auch bei diesen höheren Alkalitäten die Hydroxylionen den gleichen Einfluss auf die Sauerstoffabspaltung des Manganats ausüben müssen, wie er in den Versuchen 1, 2, 9 und 10 hervortritt, solange nicht ein geänderter Reaktionsverlauf nachgewiesen werden kann. Er wird jedoch hier, ebenso wie bei der Permanganatreduktion überdeckt durch die, anscheinend katalytische, beschleunigende Wirkung der Hydroxylionen. Die durch die Gleichungen (7) und (9) gegebene Kurve verläuft bei diesen Alkalitäten schon sehr flach, so dass die Änderungen der Geschwindigkeitskoeffizienten mit steigender Hydroxylionenkonzentration, welche infolge des Einflusses der letzteren auf den Druck des abgespaltenen Sauerstoffes eintreten müssen, nicht mehr bedeutend sind und mit steigender Alkalität direkt geringfügig werden. Abweichungen dieser Art von den Gleichungen (14) bis (17) sind deutlich zu erkennen und treten besonders stark in den Versuchen 3 und 11 hervor.

Die durch die gleiche Menge an Hydroxylionen hervorgerufene Reaktionsbeschleunigung wird geringer bei steigender Formiatkonzentration. Beim Vergleich der in Betracht kommenden Grössen, wie sie sich aus den Gleichungen (14) bis (17) ergeben, zeigt es sich, dass die bei gleicher Alkalität auftretende Reaktionsbeschleunigung unter sonst gleichen Bedingungen bei einer Steigerung der Formiatkonzentration auf das Zehnfache, auf die Hälfte ihres ursprünglichen Wertes sinkt. Die Geschwindigkeitskonstante sinkt hierbei, wie ein Vergleich der Versuche 4 und 6 mit 12 und 13 lehrt, um ungefähr 20%.

Die Ursache dieser Erscheinung sind auch hier wieder die abnormen Verhältnisse, welche durch die hohe Alkalität der Lösung geschaffen werden. Die Konzentration der Formiationen ist so gering, dass ohne weiteres angenommen werden könnte, dass das Massenwirkungsgesetz für dasselbe volle Geltung hat. Ein Gleiches gilt auch für das Manganat. Die Anwesenheit der Hydroxylionen in so hoher Konzentration bedingt entweder Änderungen im Molekularzustand der beiden Reaktionsteilnehmer, oder eine Änderung der physikalischen Eigenschaften des Mediums, in welchem sich die Reaktion vollzieht und das dann nicht mehr als Wasser, sondern als mehr oder weniger konzentrierte Alkalilauge anzusehen ist.

Es wurde bereits früher die Vermutung ausgesprochen, dass eine Änderung der Hydroxylionenwirkung auf den Druck des vom Manganat abgespaltenen Sauerstoffes von einer intermediären Bildung eines Zwischenproduktes bzw. Entstehung eines anderen Endproduktes der Reaktion begleitet sein muss. Der zweite Fall wurde bereits besprochen

und nachgewiesen, dass eine Bildung von Derivaten des vierwertigen Mangans nicht die Ursache dieser Erscheinung sein kann. Für die Bildung des Zwischenproduktes, das nur Manganimanganat sein könnte, ergeben sich ebenfalls gar keine Anhaltspunkte. Seine Entstehung lässt sich, wie in der nächsten Arbeit gezeigt werden wird, erst bei einer Hydroxylionenkonzentration von 3·0 norm. an nachweisen. Während bei der Permanganatreduktion, wo eine ganz ähnliche Reaktionsbeschleunigung hervortrat, ein Verbrauch an Hydroxylionen auftritt, ist dies hier nicht nachzuweisen. Die Versuche, durch Messung der Leitfähigkeit des Reaktionsgemisches vor und nach dem Ablauf der Reaktion hierüber Aufschluss zu erhalten, ergaben, wie zu erwarten war, keine einwandfreien Resultate.

Ebenso wie bei der Permanganatreduktion ist es auch hier unzulässig, die beschleunigende Wirkung der Hydroxylionen allein auf ihren geänderten Einfluss auf die Sauerstoffabspaltung zurückzuführen, da hier, ebenso wie dort nicht die Geschwindigkeit, sondern die Beschleunigung ihrer Konzentration proportional ist.

Der Temperaturkoeffizient der Manganatreduktion.

Der Temperaturkoeffizient wurde durch vier unter Verwendung verschiedener Hydroxylionenkonzentrationen durchgeführte Versuche ermittelt. Es erwies sich dabei als notwendig, bei überschüssiger Formiatkonzentration zu arbeiten, um einen raschen Reaktionsverlauf zu erzielen. Nur so war es möglich, die Temperatur während eines Versuches konstant zu halten. Die beiden erhaltenen Werte unterscheiden sich nicht wesentlich voneinander. Die Differenz beträgt etwa 6%. Sie ist zu gering, um etwaige Schlüsse daraus zu ziehen, beruht aber jedenfalls auf der Verschiedenheit der Hydroxylionenwirkung in beiden Fällen.

Tabelle 6.

0·001 Mole Na_2MnO_4, 0·01 Mole HCO_2Na, n Mole $NaOH$ im Liter.

Versuch Nr.	n	$t°$	K_2	$\frac{K_{14}}{K_{24}}$
30	0·1	14·2	0·87	1·90
31	0·1	24·0	1·54	
32	1·0	14·2	1·05	1·79
33	1·0	24·0	1·97	

Die erhaltenen Werte sind ihrer Grössenordnung nach durchaus normal. Sie sind geringer als der Temperaturkoeffizient der Permanganatreduktion in alkalischer Lösung.

Zusammenfassung.

Es wurde der Reaktionsmechanismus der Manganatreduktion durch Formiat in seiner Abhängigkeit von der Hydroxylionenkonzentration untersucht.

Es ergab sich, dass die Geschwindigkeitskoeffizienten bei geringer Hydroxylionenkonzentration verkehrt proportional der Quadratwurzel aus der letzteren sich ändern. Eine Anwendung der in der IV. Arbeit dieser Reihe entwickelten Anschauung über die Natur der Oxydationswirkung des Permanganates und Manganates auf diesen Fall ergab, dass die Grösse des Einflusses der Hydroxylionen auf die Geschwindigkeitskonstante und auf den Druck des vom Manganat abgespaltenen Sauerstoffes miteinander in der von der Theorie geforderten Beziehung stehen.

Es wurde wahrscheinlich gemacht, dass als Endprodukt der Manganatreduktion bei höherer Hydroxylionenkonzentration hydratische Verbindungen des Mangansuperoxydes entstehen, welche salzartigen Charakter tragen. Genaue Methoden zur weiteren Untersuchung dieser Reaktionsprodukte stehen derzeit noch nicht zur Verfügung.

Es wurde die Bedeutung der Adsorptionsfähigkeit der entstehenden Niederschläge für den Verlauf der Reaktion besprochen und festgestellt, dass eine weitere Reduktion des vierwertigen Mangans in manchen Fällen eintritt, die den normalen Verlauf der Reaktion dann stört, wenn ihre Geschwindigkeit sehr gering ist.

Der bei niedrigen Hydroxylionenkonzentrationen festgestellte verzögernde Einfluss der letzteren wird bei hoher Alkalität durch eine beschleunigende Wirkung derselben verdeckt, die direkt proportional der Hydroxylionenkonzentration gefunden wurde.

Es wurden einige sonst noch beobachtete Störungen des normalen Reaktionsverlaufes beschrieben und nach Möglichkeit aufgeklärt.

Der Temperaturkoeffizient der Manganatreduktion wurde bei verschiedenen Alkalitäten bestimmt.

Bestimmung des Dampfdruckes von metallischem Arsen.

Von

Shinkichi Horiba.

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 6. 23.)

Arsen ist eins der interessantesten Elemente, die unter dem Gesichtspunkt der Theorie der Allotropie studiert werden können. Es ist eine wohlbekannte Tatsache, dass Arsen in drei Modifikationen existieren kann, nämlich grau, schwarz und gelb; die graue Form ist in weitem Temperaturgebiet recht beständig, während die anderen ziemlich metastabil sind. Zwar sind in betreff dieses wichtigen Elementes manche Untersuchungen durchgeführt worden, doch hat man niemals die genauen Grenzlinien zwischen diesen drei Formen zu definieren versucht. Neuerdings wurden einige Beobachtungen der Schmelzpunkte von Goubeau[1]), Heike[2]), Rassow[3]) und Messungen des Dampfdrucks der festen Phase von Heike mitgeteilt, aber in diesem Falle kam eine indirekte Methode zur Anwendung, so dass die Ergebnisse nicht sehr genau waren. Der Dampfdruck der flüssigen Phase dieses Elementes ist nie bestimmt worden. Auf Anregung von Professor Smits hat der Verfasser die Messung des Dampfdruckes des Elementes im Laboratorium zu Amsterdam ausgeführt; die Aufgabe der gegenwärtigen Studie war natürlich die Untersuchung des gesamten Systems des Elementes, doch ist der Verfasser infolge messtechnischer

[1]) Compt. rend. **152**, 1767 (1911).

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **117**, 147 (1921); in dieser Abhandlung ist die Literatur des Schmelzpunktes mitgeteilt.

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **114**, 131 (1920).

Schwierigkeiten nicht in der Lage, die Arbeit vollständig abzurunden. Die vorliegende Mitteilung soll nur die Dampfdruckbestimmungen der grauen Form und einige daraus berechenbare thermische Daten angeben.

Untersuchungsmethode.

Es kam dasselbe Verfahren zur Anwendung, welches Smits und Bokhorst[1]) für die Untersuchung des Phosphors benutzten, eine kleine Abänderung der vorliegenden Untersuchung bestand in der Verwendung eines Druckindikators aus Quarz statt eines gläsernen, mit Rücksicht auf den hohen Schmelzpunkt des Arseniks. Wegen der technischen Schwierigkeit, einen solchen Indikator herzustellen, war seine Empfindlichkeit etwas geringer als die des gläsernen, doch bewahrten einige der verwendeten Instrumente ihre Empfindlichkeit konstant innerhalb 1 cm Quecksilberdruck, was für den Zweck ausreichte.

Material.

Mercks metallisches Arsen wurde nach einigen Reinigungen verwendet. Zunächst wurde das fein gepulverte Material wiederholter Sublimation im Vakuum mittels eines grossen elektrischen Ofens von Heraeus unterworfen, wobei die Temperatur bei der ersten Sublimation ein wenig oberhalb 500°, bei der letzten nahe bei 600° gehalten wurde. Die so gewonnene graue Modifikation wurde wieder fein gepulvert und 24 Stunden im Soxhletapparat mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Eine kleine Menge Arsenoxyd, das in der so gereinigten Probe noch zurückgeblieben war, musste im Druckindikator selbst durch einen Wasserstoffstrom reduziert werden.

Einführung in den Druckindikator.

Etwa 10 g der Probe wurden in die Kugel eines Quarzindikators gebracht und in diese ein Kapillarrohr aus Hartglas eingeführt, so dass sein Ende gerade in der Indikatorfeder lag. Dann wurde der Indikator von aussen durch Bunsenbrenner auf 500° erhitzt und während der Heizung durch das erwähnte Kapillarrohr ein Strom gereinigten Wasserstoffes in Kugel und Feder eingeleitet, so dass eine kleine Menge des noch in der Probe vorhandenen Arsenoxyds zuerst sublimiert und der Rest davon zu reinem Arsen reduziert wurde. Nach genügender Sublimation wurde der Rückstand in der Kugel vollkommen reines glänzendes metallisches Arsen. Dann evakuierte man den Indikator voll-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 249 (1916).

ständig und schmolz die Kugel ab. Immer wurde beobachtet, dass im Vakuum, selbst bei Zimmertemperatur, sublimiertes Arsen zunächst als gelbe Form erschien, die sich bald in die schwarze umwandelte.

Der Ofen für die Druckmessung.

Um den Indikator auch bei sehr hohen Wärmegraden auf konstanter Temperatur zu halten, wurde ein besonderer Ofen gebaut. Ein grosser Eisenblock von 14 cm Durchmesser und 30 cm Höhe wurde elektrisch mit Nichromdraht geheizt. In seiner Mitte war ein Loch von 3 cm Durchmesser und 25 cm Tiefe gebohrt, in welches der Indikator und ein Thermoelement eingeführt wurden. Dieser Ofen konnte bis 900° benutzt werden. Seine Temperatur wurde mittels eines Platin-Rhodium-Thermoelementes von Heraeus gemessen, das vorher sorgfältig geeicht war.

Messung des Dampfdruckes.

Das Verfahren der Druckmessung mittels Indikator ist genau das von Smits und Bokhorst (loc. cit.) benutzte. Das Gleichgewicht zwischen Dampf und kondensierter Phase stellt sich nicht sehr schnell ein, jedoch wurde der Ofen so langsam erhitzt, dass der Druck bei jeder gewünschten Temperatur ohne Schwierigkeit gemessen werden konnte. Die vollständige Messung des Dampfdruckes der grauen Form bis zur flüssigen Phase, d. h. von 400° bis 850°, erforderte ununterbrochene Arbeit von mehr als 12 Stunden. Die Ergebnisse sind enthalten in den Tabellen 1 und 2.

Geht man von der Gleichung von Clausius-Clapeyron aus und nimmt an, dass die Verdampfungswärme Q konstant sei, der Arsendampf den Gasgesetzen gehorche und das Volumen der kondensierten Phase gegen das des Dampfes vernachlässigt werden dürfe, so sollte der Dampfdruck durch eine Gerade

$$T \cdot \log p = -\frac{Q}{4{\cdot}571} + CT$$

darstellbar sein.

Bei Aufzeichnung von $T \log p$ nach den beobachteten Druckwerten gegen die Temperatur wurde eine gute Gerade zwischen 550° und 700° erhalten, gemäss Fig. 2, aus der wir leicht $\frac{Q}{4{\cdot}571}$ und C berechnen können. Die Tabelle enthält in der letzten Spalte die nach dieser Gleichung berechneten Drucke. Oberhalb 700° aber zeigt die Kurve

Tabelle 1. Dampfdruck der festen Phase.

$$\frac{Q}{4{\cdot}571} = 7357. \qquad C = 8{\cdot}279.$$

t	p Atm. (beob.)	$T \log p$	$\frac{Q}{4{\cdot}571}$	$\Delta\left(\frac{Q}{4{\cdot}571}\right)$	p (ber.)
450	0·026	—1142	7127	—230	0·013
500	0·076	— 844	7244	—113	0·075
525	0·105	— 620	7227	—130	0·094
550	0·222	— 538	7352	+ 5	0·219
568	0·362	— 371	7334	— 23	0·340
592	0·584	— 202	7363	+ 6	0·598
604	0·785	— 92	7353	— 4	0·777
615·5	0·997	— 2	7357	± 0	0·997
631	1·395	131	7354	— 3	1·387
658	2·392	353	7354	— 3	2·377
665	2·717	401	7365	+ 8	2·729
672	3·035	456	7377	+ 20	3·189
685	3·906	567	7365	+ 8	3·983
697	4·85	664	7368	+ 11	4·96
720·5	6·95	838	7386	+ 29	7·46
741	9·7	999	7396	+ 39	10·6
758	13·3	1157	7378	+ 21	14·0
772	16·9	1281	7371	+ 14	17·4
790	22·3	1432	7368	+ 11	22·8
801	26·1	1522	7370	+ 13	26·9
809	30·0	1595	7363	+ 6	30·2
815	33·6	1662	7348	— 9	33·0

Tabelle 2. Dampfdruck der flüssigen Phase.

$$\frac{Q}{4{\cdot}571} = 2450. \qquad C = 3{\cdot}80.$$

t	p Atm. (beob.)	$T \log p$	$\frac{Q}{4{\cdot}571}$	$\Delta\left(\frac{Q}{4{\cdot}571}\right)$	p (ber.)
808	34·2	1658	2450	±0	34·2
817	35·7	1693	2453	+3	35·9
830	38·1	1743	2448	−2	38·0
843	40·5	1793	2447	−3	40·2
850	41·6	1818	2449	−1	41·5
853	42·2	1829	2450	+0	42·2

für $T \log p$, t einige Abweichung und die unter Annahme der Konstanz von C berechneten Werte müssen abweichen. Mit steigender Temperatur nehmen diese Abweichungen allmählich ab. Einige von ihnen mögen natürlich auf experimentellen Fehlern beruhen, weil bei hoher Temperatur ein kleiner Beobachtungsfehler der Temperatur grossen Einfluss auf den Druckwert haben wird, ganz im Gegensatz zu tiefer Temperatur, wo ein kleiner Fehler der Druckmessung wegen der

geringen Grösse des Druckes, stark auf den berechneten Wert von $\frac{Q}{4{\cdot}571}$ wirken müsste. Eine Abweichung aber, wie sie hier beobachtet wurde, kommt sicherlich von der Unanwendbarkeit der bei der Integration der Clausius-Clapayronschen Gleichung gemachten Annahmen her.

Im Falle der flüssigen Phase stellten die beobachteten Drucke bei Auftragung von $T \log p$ gegen die Temperatur sich sehr gut als eine Gerade dar, wie Tabelle 2 zeigt.

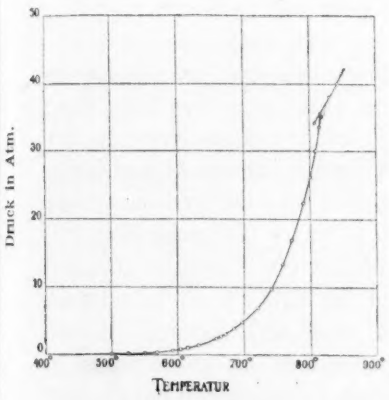


Fig. 1.

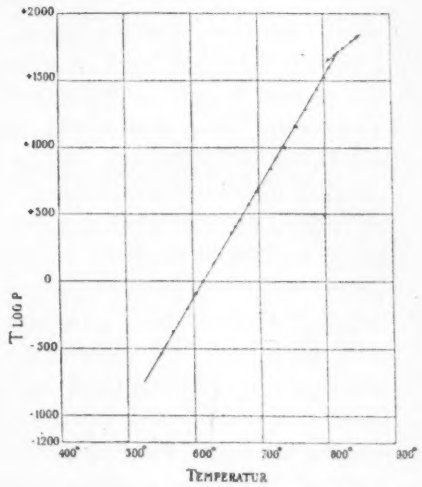


Fig. 2.

Der Schmelzpunkt des Arsens.

Die direkte Messung des Arsenschmelzpunktes war in diesem Versuche nicht möglich, weil das Thermoelement ausserhalb des Indikators angebracht war.

Wie Fig. 1 zeigt, lagen die nahe beim Schmelzpunkt beobachteten Drucke[1]) der grauen Modifikation (durch eine punktierte Linie dargestellt) stets etwas tiefer als die extrapolierte Druckkurve, und bei einige Grad oberhalb des Schmelzpunktes liegenden Temperaturen zeigte der Indikator den wahren Druck der flüssigen Phase. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes habe ich deshalb die Druckkurve der festen Form wie die der flüssigen extrapoliert, und so fand sich 817°

[1]) In der Tabelle nicht angegeben.

bis 818° in guter Übereinstimmung mit dem von Goubeau[1]) und Rassow[1]) angegebenen Werte. Der zugehörige Druck ist 35·8 Atm. Natürlich könnten wir auch die Schmelztemperatur aus dem Schnittpunkte der beiden $T \log p - t$-Linien für feste und flüssige Phase finden, doch ergeben sich so die Werte

$$T = 822°, \qquad \frac{Q}{4{\cdot}571} = 1710, \qquad p = 36{\cdot}5.$$

Diese Daten des Tripelpunktes sind bestimmt zu hoch wegen der schon erwähnten Abweichung der benutzten Gleichung.

Den Tripelpunktsdruck können wir mit einem gewissen Grade von Genauigkeit direkt messen. Arsen zeigt einen sehr starken Unterkühlungseffekt, bei den Versuchen des Verfassers bisweilen mehr als 30°. Wenn eine solche unterkühlte Flüssigkeit plötzlich erstarrte, stieg ihre Temperatur sehr schnell bis zum Schmelzpunkt, infolgedessen wuchs der Druck plötzlich um einige Atmosphären, so dass es nahezu unmöglich für die Indikatorfeder war, dieser plötzlichen Druckänderung zu folgen, die von aussen auf die Feder wirkte und sie zum Brechen brachte. Wurde aber die Temperatur des geschmolzenen Arsens einige Grade unter der des Schmelzpunktes gehalten und die Druckänderung lange Zeit beständig beobachtet, bisweilen länger als zwei Stunden, so konnte man die plötzliche Druckänderung bei der Kristallisation verfolgen. Der Druck blieb dann während der Kristallisation konstant. Diese Einstellung des Druckes erfordert aber viel Geschicklichkeit, andernfalls bricht die Feder. So konnten wir den Druck am Schmelzpunkt ablesen, und er stimmte mit dem durch Extrapolation der Dampfdruckkurve der festen Phase auf die der flüssigen gefundenen überein (35·8 Atm.).

Verdampfungs- und Sublimationswärme von Arsen.

Die Verdampfungswärme ist natürlich eine Temperaturfunktion, aber ihr Temperaturkoeffizient $\frac{dQ}{dt}$ ist im allgemeinen negativ, so dass die $T \log p - t$-Kurve gegen die durch den unter der Annahme der Konstanz von Q abgeleiteten Ausdruck

$$T \log p = -\frac{Q}{4{\cdot}571} + CT$$

definierte Gerade konkav sein muss. Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen aber, dass die $T \log p - t$-Kurve gegen die erwähnte

[1]) Loc. cit.

Druckgleichung etwas konvex liegt, und daraus können wir entnehmen, dass die Abweichung von der Annahme der Konstanz von Q geringer ist als die Abweichungen von anderen Annahmen; demzufolge dürfen wir sagen, dass der Temperaturkoeffizient der Verdampfungswärme verhältnismässig gering ist. Daher ist es möglich, die Verdampfungswärme aus der Gleichung

$$T \log p = -\frac{Q}{4{\cdot}571} + CT$$

zu berechnen, die als für verhältnismässig tiefe Temperaturen zutreffend befunden worden war.

Für die molare Sublimationswärme haben wir

$$\frac{Q}{4{\cdot}571} = 7357,$$

mithin

$$Q_{SG} = 33{\cdot}6 \text{ cal.}$$

Für die molare Verdampfungswärme der flüssigen Phase ist

$$\frac{Q}{4{\cdot}571} = 2450,$$

also

$$Q_{LG} = 11{\cdot}2 \text{ cal.}$$

Aus der Differenz dieser beiden Verdampfungswärmen erhalten wir die molare Schmelzwärme

$$Q_{SL} = 22{\cdot}4 \text{ cal.}$$

Le Chatelier hat gezeigt, dass gemäss Troutons Regel der Quotient $\frac{Q}{T}$, wo Q die Sublimationswärme bei der Sublimationstemperatur unter dem Druck von einer Atmosphäre und T die Sublimationstemperatur ist, für alle Stoffe den Wert 30 hat. Im Falle des Arsens ist die Sublimationstemperatur 616° oder 889 abs., somit

$$\frac{Q}{T} = \frac{336 \cdot 10^2}{889} = 37{\cdot}8.$$

Dieser Wert ist wie beim Phosphor abnorm hoch.

Die schwarze Modifikation des Arsens.

Es wurde versucht, den Druck der schwarzen Form mittels des gleichen Indikators zu messen, der in den obigen Versuchen verwendet worden war. Doch hatte sich, wenn der Druck hoch genug für die Anwendung dieses Indikators war, die gesamte Probe in die graue

Form verwandelt[1]), so dass es notwendig wurde, einen passenden negativen Katalysator für diese Umwandlung zu finden, der die Druckmessung nicht stört. Der Verfasser hofft, diese Untersuchung bei späterer Gelegenheit fortzusetzen.

Zusammenfassung.

Der Dampfdruck des grauen Arsens und seiner flüssigen Phase wurde gemessen. Aus diesen Zahlen wurden molare Sublimationswärme, Verdampfungswärme und Schmelzwärme berechnet.

Zum Schluss spricht der Verfasser Herrn Prof. A. Smits für dessen freundliche Anregung und ausgezeichnete Anleitung während der Arbeit seinen herzlichen Dank aus.

[1]) Laschtschenko [Journ. Chem. Soc. **121**, 972 (1922)] hat einige Bemerkungen über Polymorphie des Arsens auf Grund der Messung der bei der Abkühlung entwickelten Wärme mitgeteilt.

Amsterdam, 15. Juli 1922.

Bücherschau.

Geometrie von René Descartes. Deutsch herausgegeben von L. Schlesinger. Zweite durchgesehene Auflage. XII + 121 Seiten. Mayer & Müller, Leipzig 1923. Grundzahl 3,60.

Wer kennt nicht die „Geometrie" von Descartes? Diesen Markstein in der Geschichte der Mathematik! Neuerdings gepriesen als erster mathematischer Ausdruck eines neuen Weltgefühls, das aus der Enge antiker Körperlichkeit hinausflieht in den unendlichen Raum! Und wieviele haben wirklich darin gelesen? — — „Schon" 30 Jahre nach der ersten deutschen Auflage liegt jetzt die zweite vor. Kein Klagelied über den unhistorischen Geist der modernen Mathematik! Eine Wissenschaft, die ein so starkes Gegenwartsleben führt, hat — man soll sich darüber freuen — wenig Zeit zu rückwärts gerichteten Betrachtungen. Trotzdem ist es richtig, die grossen Werke der Vergangenheit wieder unserer Zeit zugänglich zu machen und zu verhindern, dass sie (schon nach weniger als 300 Jahren!) Gegenstand von Legenden werden. Besonders, wenn es sich um ein so lebendig geschriebenes, auch heute noch anregendes Buch handelt, wie Descartes' Geometrie. Nichts vom unendlichen Raum, nichts vom Achsenkreuz mit positiven und negativen Koordinaten und dem ganzen systematischen Aufbau unserer jetzigen analytischen Geometrie ist hier zu finden. Ausgehend von der Tatsache, dass bei allen Konstruktionen mit Zirkel und Lineal algebraische Beziehungen zwischen den ermittelten Figuren und den gegebenen Bestimmungsstücken bestehen, gibt Descartes eine Reihe von anderen Konstruktionsmethoden. die auch algebraische Beziehungen vermitteln und fordert ihre Aufnahme in die Geometrie. Damit erreicht er 1. Erweiterung des Aufgabenkreises der Geometrie, 2. Anwendungen (Dioptrik), 3. geometrische Methoden zur Lösung algebraischer Fragen. Die damals noch junge Algebra brauchte Methoden und die wohlbegründete Geometrie der alten Griechen wird zu ihrer Lösung herangezogen. Von der Arithmetisierung der Geometrie ist noch wenig zu merken. Staunenswert ist wie Descartes manche Zusammenhänge vorausahnt, die erst im 19. Jahrhundert klar gelegt werden gelegt. Das Werk, das seinerzeit auf die Neubelebung der mathematischen Forschung den grössten Einfluss hatte, ist auch heute noch eine reiche Quelle der Anregung. Die Neuauflage unterscheidet sich nirgends wesentlich von der ersten deutschen Auflage.

F. L.

Handbuch der präparativen Chemie. Herausgegeben von Prof. Dr. Ludwig Vaueno. II. Band: Organischer Teil. Zweite Auflage. 887 Seiten mit 27 Textabbildungen. F. Enke, Stuttgart. Grundzahl 22,80.

Der vor einiger Zeit hier angezeigten Neuauflage des ersten Bandes ist nunmehr die des zweiten gefolgt und hat das umfangreiche Werk abgeschlossen. Sie enthält Vorschriften für mehr als 1000 Stoffe vieler Klassen mit Angaben über die Ausbeute und wichtigste charakteristische Daten sowie gelegentlich über Reinheitsprüfung und Literaturnachweise.

C. D.

Ostwalds Klassiker der exakten Wissenschaften. Nr. 198: Grundlagen der geometrischen Optik (im Anschluss an die Optik des Witelo) von J. Kepler. Übersetzt von F. Plahn. Durchgesehen und herausgegeben von M. v. Rohr. 152 Seiten mit 42 Textfiguren. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig 1922.

Das Bändchen enthält von Keplers „Nachträge zu Witelo" (1604) die Einleitung und die Kapitel II, III, IV. In Kapitel II wird die Gestalt eines Lichtfleckes in ihrer Abhängigkeit von der Gestaltung des Fensters und der Lichtquelle behandelt genau so, wie man es jetzt noch in der geometrischen Optik zu machen pflegt. Kapitel III betrifft das Spiegelungsgesetz; in Kapitel IV bemüht sich Kepler um das Brechungsgesetz. Hier gelangt er nicht zum Ziel, obgleich er an einer Stelle dem Snelliusschen Gesetz sehr nahe kommt. Dafür enthält dieses Kapitel um so mehr historisch interessantes. Wir hören von den gelehrten Streitigkeiten der damaligen Zeit, von alten meteorologischen Beobachtungen, von den Hexen am Hohenberg in Schwaben und von den Abenteuern der Holländer im Eismeer, dazwischen astronomische, mathematische und philosophische Überlegungen. *F. L.*

Leitfaden der theoretischen Chemie von Prof. Walter Herz. Dritte Auflage. 325 Seiten mit 31 Figuren. F. Enke, Stuttgart 1923.

Die vor drei Jahren erschienene zweite Auflage wurde an dieser Stelle angezeigt. Der Verfasser hat nun das Buch etwas umgestaltet, jedoch die Anlage des Ganzen bestehen lassen, so dass der früheren Besprechung kaum etwas Neues zugefügt werden kann. Hervorgehoben sei jedoch, dass den inzwischen erfolgten Fortschritten Rechnung getragen wurde und im Einzelnen zahlreiche Abänderungen stattgefunden haben, die als Verbesserungen bezeichnet werden dürfen. Dem Referenten scheint es allerdings, dass in dieser Richtung noch etwas mehr hätte getan werden können; vielleicht geschieht dies aber bei der nächsten, wohl bald zu erwartenden Auflage. *C. D.*

Druckfehler-Berichtigung

zum Beitrag: „Kryoskopische Untersuchungen einiger Lösungen in Brom" von Wladimir Finkelstein (Band **105**, S. 10—26).

Seite 11, Zeile 16 von unten muss heissen: zum Ersatz der gewöhnlichen Stopfen durch eingeschliffenen Glaspfropfen, statt: zum Ersatz der gewöhnlichen eingeriebenen Stopfen.

Seite 12, Zeile 11 von unten muss heissen: Die Menge des Broms war für alle Versuche jeder Serie dieselbe, man änderte die Konzentration durch Zusatz der Substanz, statt: Die Menge des Broms war für alle Serien dieselbe, ausreichend zur Lösung der Substanz.

Seite 20, Zeile 4 von unten muss heissen: $i = \frac{M_{\text{theor.}}}{M_{\text{beob.}}}$ statt $i = \frac{M_{\text{beob.}}}{M_{\text{theor.}}}$.

Seite 20, Zeile 1 von unten muss heissen: $\frac{1}{i} = \frac{M_{\text{beob.}}}{M_{\text{theor.}}}$ statt $\frac{1}{i} = \frac{M_{\text{theor.}}}{M_{\text{beob.}}}$.

Seite 23, Zeile 14 von unten muss heissen: (Polymerisation), statt: Polymerisation.

Seite 25, Zeile 9 von oben muss heissen: in Lösungen von Aluminiumtribromidkomplexen in Brom, statt: in Lösungen von Aluminiumtribromid in Brom.